

19 BUNDESREPUBLIK  
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES  
PATENTAMT

Offenlegungsschrift  
DE 197 48 299 A 1

21 Aktenzeichen: 197 48 299.6  
22 Anmeldetag: 31. 10. 97  
43 Offenlegungstag: 7. 5. 98

51 Int. Cl.<sup>6</sup>:  
C 01 B 7/04  
B 01 J 23/46  
// (B01J 23/46,  
101:50)(B01J 23/46,  
101:42)(B01J 23/46,  
101:32)

DE 197 48 299 A 1

30 Unionspriorität:

8-290092	31. 10. 96	JP
8-292465	05. 11. 96	JP
8-292463	05. 11. 96	JP
8-296305	08. 11. 96	JP
8-302656	14. 11. 96	JP
9-010608	23. 01. 97	JP
9-092042	10. 04. 97	JP

71 Anmelder:

Sumitomo Chemical Co., Ltd., Osaka, JP

74 Vertreter:

Vossius & Partner GbR, 81675 München

72 Erfinder:

Hibi, Takuo, Ichihara, Chiba, JP; Ito, Yoshiaki,  
Ichihara, Chiba, JP; Abekawa, Hiroaki, Sodegaura,  
Chiba, JP; Ishino, Masaru, Sodegaura, Chiba, JP;  
Nakayama, Toshio, Sodegaura, Chiba, JP

Die folgenden Angaben sind den vom Anmelder eingereichten Unterlagen entnommen

54 Verfahren zur Herstellung von Chlor

57 Ein Verfahren zur Herstellung von Chlor, umfassend die Oxidation von Chlorwasserstoff, wobei das Verfahren die Herstellung von Chlor bei niedrigerer Reaktionstemperatur unter Verwendung eines Rutheniumoxidträgerkatalysators oder eines Trägerkatalysators des Rutheniummischoxidtyps mit hoher Aktivität in kleinerer Menge ermöglicht.

DE 197 48 299 A 1

## Beschreibung

Die vorliegende Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von Chlor. Insbesondere betrifft sie ein Verfahren zur Herstellung von Chlor, das die Oxidation von Chlorwasserstoff umfaßt, wobei das Verfahren zur Herstellung von Chlor bei niedrigerer Reaktionstemperatur unter Verwendung eines Katalysators mit hoher Aktivität in kleinerer Menge fähig ist.

Es ist bekannt, daß Chlor als Ausgangssubstanz von z. B. Vinylchlorid und Phosgen geeignet ist und durch Oxidation von Chlorwasserstoff hergestellt werden kann. Zum Beispiel ist die Deacon-Reaktion unter Verwendung eines Cu-Katalysators allgemein bekannt. Zum Beispiel ist ein Verfahren der Oxidation von Chlorwasserstoff mit einem Katalysator, der eine Rutheniumverbindung enthält, im britischen Patent Nr. 1046313 beschrieben, und dort ist auch beschrieben, daß Ruthenium(III)-chlorid von den Rutheniumverbindungen besonders wirksam ist. Außerdem ist auch ein Verfahren des Aufbringens einer Rutheniumverbindung auf einen Träger beschrieben, und als Beispiele des Trägers werden Kieselgel, Aluminiumoxid, Bimsstein und Keramikmaterial genannt. Als Beispiel wird ein Rutheniumchloridkatalysator auf Siliciumdioxidträger genannt. Jedoch wurde ein Test unter Verwendung eines Katalysators durchgeführt, der unter Verwendung eines in dem Patent beschriebenen Verfahrens zur Herstellung eines Ruthenium(III)-chlorids auf Siliciumdioxidträger hergestellt wurde. Als Ergebnis wird die Rutheniumverbindung als Katalysatorbestandteil drastisch verflüchtigt und dies war für industrielle Verwendung nachteilig. Zum Beispiel ist ein Verfahren zur Oxidation von Chlorwasserstoff mit einem Chromoxidkatalysator in EP 018413 A2 beschrieben. Jedoch wies ein Verfahren, das bis jetzt bekannt war, das Problem auf, daß die Aktivität des Katalysators unzureichend und hohe Reaktionstemperatur erforderlich ist.

Wenn die Aktivität des Katalysators gering ist, ist eine höhere Reaktionstemperatur erforderlich, aber die Reaktion der Oxidation von Chlorwasserstoff mit Sauerstoff zur Herstellung von Chlor ist eine Gleichgewichtsreaktion. Wenn die Reaktionstemperatur hoch ist, wird das nachteilig in bezug auf das Gleichgewicht und die Gleichgewichtsumwandlung von Chlorwasserstoff wird geringer. Daher kann, wenn der Katalysator hohe Aktivität aufweist, die Reaktionstemperatur vermindert werden, und daher wird die Reaktion vorteilhaft in bezug auf das Gleichgewicht, und eine höhere Umwandlung von Chlorwasserstoff kann erreicht werden. Im Fall hoher Reaktionstemperatur wird die Aktivität durch Verflüchtigung des Katalysatorbestandteils vermindert. Auch in diesem Gesichtspunkt war erforderlich, einen Katalysator zu entwickeln, der bei geringer Temperatur verwendet werden kann.

Sowohl hohe Aktivität pro Einheitsgewicht Katalysator als auch hohe Aktivität pro Einheitsgewicht an im Katalysator enthaltenem Ruthenium sind für den Katalysator industriell erforderlich. Da hohe Aktivität pro Einheitsgewicht an im Katalysator enthaltenem Ruthenium die Menge an im Katalysator enthaltenem Ruthenium vermindern kann, wird das vorteilhaft in bezug auf die Kosten. Es ist möglich, die Reaktionsbedingungen zu wählen, die vorteilhafter in bezug auf das Gleichgewicht sind, indem man die Reaktion bei niedrigerer Temperatur unter Verwendung eines Katalysators mit hoher Aktivität durchführt. Vorzugsweise wird die Reaktion in bezug auf die Stabilität des Katalysators bei niedrigerer Temperatur durchgeführt.

Angesichts dieser Probleme ist eine Aufgabe der vorliegenden Erfindung, ein Verfahren zur Herstellung von Chlor bereitzustellen, das die Oxidation von Chlorwasserstoff um-

faßt, wobei das Verfahren zur Herstellung von Chlor bei niedrigerer Reaktionstemperatur unter Verwendung eines Katalysators mit hoher Aktivität in kleinerer Menge fähig ist.

Die vorliegende Erfindung stellt bereit:

ein Verfahren zur Herstellung von Chlor, das die Oxidation von Chlorwasserstoff mit Sauerstoff unter Verwendung eines Rutheniumoxidkatalysators oder eines Katalysators des Rutheniummischoxid-Typs auf einem Träger umfaßt, wobei der Gehalt an Rutheniumoxid 0,1 bis 20 Gew.-% und der mittlere Teilchendurchmesser des Rutheniumoxids 1,0 bis 10,0 nm beträgt;

ein Verfahren zur Herstellung von Chlor, das die Oxidation von Chlorwasserstoff mit Sauerstoff unter Verwendung eines Rutheniumoxidkatalysators auf einem Träger umfaßt, wobei der Gehalt des Rutheniumoxids 0,5 bis 20 Gew.-% beträgt;

ein Verfahren zur Herstellung von Chlor, das die Oxidation von Chlorwasserstoff mit Sauerstoff unter Verwendung eines Rutheniumoxidkatalysators auf einem Träger umfaßt, der durch Oxidation eines metallischen Rutheniumkatalysators auf einem Träger in einem Sauerstoff enthaltenden Gas bei nicht mehr als 500°C erhalten wird;

ein Verfahren zur Herstellung von Chlor, das die Oxidation von Chlorwasserstoff mit Sauerstoff unter Verwendung eines Rutheniumoxidkatalysators auf einem Träger umfaßt, der durch Brennen eines metallischen Rutheniumkatalysators auf einem Träger in einem Sauerstoff enthaltenden Gas in Gegenwart eines Alkalimetallsalzes erhalten wird;

ein Verfahren zur Herstellung von Chlor, das die Oxidation von Chlorwasserstoff mit Sauerstoff unter Verwendung eines Rutheniumoxidkatalysators auf einem Träger umfaßt, der durch Aufbringen auf einen kugelförmigen Träger mit einer Teilchengröße von 10 bis 500 µm erhalten wird;

ein Verfahren zur Herstellung von Chlor, das die Oxidation von Chlorwasserstoff mit Sauerstoff unter Verwendung eines Katalysators, der durch Beschichten eines inerten Trägers mit einem Rutheniumoxid erhalten wird, oder eines Katalysators umfaßt, der durch Extrudieren eines Rutheniumoxidkatalysators erhalten wird; und

ein Verfahren zur Herstellung von Chlor, das die Oxidation von Chlorwasserstoff mit Sauerstoff unter Verwendung eines Rutheniumkatalysators in einer wäßrigen Phase umfaßt.

Bei der vorliegenden Erfindung ist der Rutheniumkatalysator, in dem der mittlere Teilchendurchmesser von Rutheniumoxid 1,0 bis 10,0 nm beträgt, ein Katalysator, in dem der Gehalt an Rutheniumoxid 0,1 bis 20 Gew.-%, vorzugsweise 0,5 bis 20 Gew.-%, stärker bevorzugt 0,5 bis 15 Gew.-%, am stärksten bevorzugt 1 bis 15 Gew.-%, beträgt, einschließlich eines Katalysators des Mischoxidtyps von Ruthenium und einem anderen Metall und eines Rutheniumoxidträgerkatalysators, hergestellt durch Aufbringen von Rutheniumoxid auf einen Träger. Im allgemeinen wird er industriell aufgebracht auf einen Träger verwendet.

Beispiele des Trägers schließen Oxide und gemischte Oxide von Elementen, wie z. B. Titanoxid, Aluminiumoxid, Zirkoniumoxid, Siliciumdioxid, Titanmischoxid, Zirkoniummischoxid, Aluminiummischoxid und Siliciummischoxid, ein. Bevorzugte Träger sind Titanoxid, Aluminiumoxid, Zirkoniumoxid und Siliciumdioxid, und ein stärker bevorzugter Träger ist Titanoxid. Das Gewichtsverhältnis von Rutheniumoxid zum Träger liegt normalerweise im Bereich von 0,1/99,9 bis 20,0/80,0, vorzugsweise 0,5/99,5 bis 15,0/85,0, stärker bevorzugt 1,0/99,0 bis 15,0/85,0. Wenn das Verhältnis von Rutheniumoxid zu gering ist, ist die Aktivität manchmal vermindert. Andererseits wird, wenn das Verhältnis von Rutheniumoxid zu hoch ist, der Preis des Katalysators manchmal hoch. Beispiele des auf den Träger auf-

gebrachten Rutheniumoxids schließen Rutheniumdioxid und Rutheniumhydroxid ein.

Außerdem kann auch ein dritter Bestandteil, der zu Ruthenium verschieden ist, zugegeben werden, und Beispiele des dritten Bestandteils schließen z. B. eine andere Edelmetallverbindung als Ruthenium (z. B. Palladiumverbindung usw.), Seltenerdverbindung, Kupferverbindung, Chromverbindung, Nickelverbindung, Alkalimetallverbindung, Erdalkalimetallverbindung, Manganverbindung, Tantalverbindung, Zinnverbindung und Vanadiumverbindung ein. Die Menge des zugegebenen dritten Bestandteils beträgt normalerweise 0,1 bis 10 Gew.-%, bezogen auf den Träger.

Der Katalysator des Rutheniummischoxid-Typs wird durch chemisches Mischen mindestens eines Oxids (z. B. Titanoxid, Zirkoniumoxid, Aluminiumoxid, Siliciumdioxid, Vanadiumoxid, Boroxid, Chromoxid, Nioboxid, Hafniumoxid, Tantaloxid und Wolframoxid) mit Rutheniumoxid erhalten, aber die zur Herstellung des Rutheniummischoxids verwendete Verbindung ist nicht auf die vorstehenden Verbindungen beschränkt.

Beispiele des Verfahrens zur Herstellung des Mischoxidkatalysators aus Ruthenium und einem anderen Metall, wobei der mittlere Teilchendurchmesser von Rutheniumoxid 1,0 bis 10,0 nm beträgt, werden nachstehend beschrieben. Beispiele des Verfahrens zur Herstellung des Rutheniummischoxids aus Rutheniumoxid schließen ein Verfahren der Zugabe der durch Hydrolyse einer Rutheniumverbindung (z. B. Rutheniumchlorid), gelöst in Wasser mit einer Base (z. B. Alkalimetallhydroxid, Ammoniakwasser), hergestellten Verbindung zu den durch Hydrolyse eines Chlorids, Oxychlorids, Nitrats, Oxynitrats, eines Alkalisalzes von Oxsäure oder eines Sulfats von Titan, gelöst in Wasser mit einer Base (z. B. Alkalimetallhydroxid, Ammoniakwasser), hergestellten Verbindung oder durch Hydrolyse eines Alkohols mit einer Säure hergestellten Verbindungen, gefolgt von ausreichendem Mischen, Filtration, Waschen und weiter Brennen an Luft ein. Die Brenntemperatur beträgt normalerweise 300 bis 500°C. Bevorzugte Beispiele des zur Herstellung des Rutheniummischoxids verwendeten Oxids schließen Titanoxid, Zirkoniumoxid, Aluminiumoxid, Siliciumdioxid, Titanmischoxid, Zirkoniummischoxid, Aluminiummischoxid und Siliciummischoxid ein.

Das Rutheniummischoxid kann ebenfalls auf einen Träger aufgebracht werden. Beispiele des Verfahrens des Aufbringens des Rutheniummischoxids auf einen Träger schließen ein Verfahren des Tränkens eines Trägers mit einem Chlorid oder Nitrat von Titan und einer Rutheniumverbindung (z. B. Rutheniumchlorid), gefolgt von Brennen an Luft, ein. Als Träger kann der gleiche Träger wie der im Punkt des Rutheniumoxidkatalysators auf Träger beschriebene verwendet werden. Die Menge des im Rutheniummischoxid enthaltenen Rutheniumoxids beträgt normalerweise 0,1 bis 20 Gew.-%, vorzugsweise 0,5 bis 20 Gew.-%, stärker bevorzugt 0,5 bis 15 Gew.-%, am stärksten bevorzugt 1 bis 15 Gew.-%. Außerdem kann ein dritter Bestandteil ebenfalls zugegeben werden. Als dritter Bestandteil kann der gleiche dritte Bestandteil wie der im Punkt des Rutheniumoxids auf Träger beschriebene verwendet werden.

Beispiele des Verfahrens zur Herstellung des Rutheniumoxidkatalysators, wobei der mittlere Teilchendurchmesser des Rutheniumoxids 1,0 bis 10,0 nm beträgt, sind nachstehend beschrieben. Rutheniumchlorid ( $\text{RuCl}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ ) wird in wäßriger verdünnter Salzsäurelösung gelöst, um eine wäßrige Rutheniumchlorid-Salzsäure-Lösung herzustellen. Nachdem die wäßrige Lösung 1 Tag stehengelassen wurde, wird ein Trägerpulver, wie Titanoxid, in der wäßrigen Lösung suspendiert und eine wäßrige Basenlösung eines Alkalimetallhydroxids unter Rühren zugetropft, wobei Rutheni-

umchlorid unter Einwirkung auf einen festgelegten pH-Wert hydrolysiert wird, woraus sich eine Ausfällung-Aufbringung auf den Träger ergibt. Außerdem wird die Suspension unter Einstellen des pH-Werts erhitzt, um die Hydrolyse zu beschleunigen. Der pH-Wert beträgt normalerweise 3 bis 7 und die Erwärmungstemperatur beträgt 50 bis 70°C. Die Erwärmungsdauer beträgt normalerweise 1 bis 10 Stunden. Dann wird die Suspension erhitzt, um sie zur Trockne einzudampfen. Die Temperatur zum Eindampfen zur Trockne beträgt normalerweise 40 bis 150°C (Außentemperatur) und die Suspension kann auch vakuumgetrocknet werden. Die Suspension kann auch zur Trockne eingedampft werden, nachdem sie stehengelassen wurde, und der Überstand wird durch Dekantieren entfernt. Die entstandene Masse wird bei 100 bis 200°C für 2 bis 24 Stunden primär gebrannt und dann bei 300 bis 450°C für 2 bis 24 Stunden sekundär gebrannt. Dann wird das im Katalysator enthaltene Alkalimetallchlorid durch Waschen mit Wasser entfernt, gefolgt von Trocknen bei etwa 100°C. Beispiele der Atmosphäre der vorstehenden Herstellung schließen Luft ein.

Als Verfahren zur Herstellung des Rutheniumoxidkatalysators, wobei der mittlere Teilchendurchmesser von Rutheniumoxid 1,0 bis 10,0 nm beträgt, kann folgendes Verfahren zusätzlich zum vorstehenden Herstellungsverfahren verwendet werden.

Genauer kann ein Verfahren des Tränkens eines Rutheniummetallträgerkatalysators mit einer wäßrigen Lösung eines Alkalimetallsalzes, Trocknen des Katalysators, Brennen des Katalysators in einem Sauerstoff enthaltenden Gas, gefolgt von Waschen mit Wasser und ferner Trocknen, verwendet werden. Als Rutheniummetallträgerkatalysator ist ein Katalysator bevorzugt, in dem die Teilchengröße der Rutheniummetallteilchen klein ist. Beispiele des Verfahrens zur Herstellung des Rutheniummetallträgerkatalysators schließen ein Verfahren des Aufbringens eines Rutheniumchlorids auf den vorstehend beschriebenen Träger und Reduzieren mit Wasserstoff und ein Verfahren des Aufbringens von Rutheniumchlorid auf den vorstehend beschriebenen Träger, Bilden eines Rutheniumhydroxids auf dem Träger durch Basenhydrolyse und Reduktion mit Wasserstoff ein. Nebenbei bemerkt kann ein im Handel erhältlicher Rutheniummetallträgerkatalysator, in dem die Teilchengröße der Rutheniummetallteilchen klein ist, verwendet werden. Beispiele des im Handel erhältlichen Rutheniummetallträgerkatalysators, in dem die Teilchengröße der Rutheniummetallteilchen klein ist, schließen im Handel erhältlichen kugelförmigen (2 Gew.-%) Rutheniummetallkatalysator auf einem Titanoxidträger und kugelförmigen (5 Gew.-%) Rutheniummetallkatalysator auf einem Titanoxidträger (N.E. Chemcat Co.) ein. Das Molverhältnis des Alkalimetallsalzes zu Ruthenium beträgt vorzugsweise 0,01 bis 10, stärker bevorzugt 0,1 bis 5. Die Brenntemperatur beträgt vorzugsweise 280 bis 450°C. Die Brenndauer beträgt normalerweise 30 Minuten bis 10 Stunden. Das zugegebene Alkalimetallsalz wird durch Waschen mit Wasser entfernt, kann aber verbleiben, wenn die Katalysatoraktivität des Katalysators nicht beeinträchtigt wird.

Der vorstehende Rutheniumoxidkatalysator, in dem der mittlere Teilchendurchmesser von Rutheniumoxid 1,0 bis 10,0 nm beträgt, kann auch mit dem nachstehend im Abschnitt des Ausfällens-Aufbringens des Rutheniumoxidkatalysators beschriebenen Herstellungsverfahren hergestellt werden und kann auch mit dem nachstehend im Abschnitt des Rutheniumoxidträgerkatalysators, erhalten durch Brennen des aufgetragenen Rutheniummetalls in einem Sauerstoff enthaltenden Gas in Gegenwart eines Alkalimetallsalzes, beschriebenen Herstellungsverfahren hergestellt werden.

In bezug auf den in den vorstehenden Beispielen hergestellten Rutheniumoxidträgerkatalysator wird ein Rutheniumoxid mit einem mittleren Teilchendurchmesser von 1,0 bis 10,0 auf den Träger aufgebracht, und die Teilchengröße des Rutheniumoxids kann mit einem Transmissionselektronenmikroskop gemessen werden. Der mittlere Teilchendurchmesser bezieht sich auf einen statistischen Durchschnittswert des beobachteten Rutheniumoxidteilchendurchmessers, kann aber durch einen arithmetischen Durchschnittswert des Teilchendurchmessers einer Vielzahl von Teilchen unter den beobachteten Teilchen ersetzt werden.

Es ist auch möglich, den Teilchendurchmesser des Rutheniummetalls durch Absorption von Kohlenmonoxid nach Reduktion des aufgetragenen Rutheniumoxidkatalysators zu messen. Der gemessene Wert kann als Ersatz verwendet werden, sofern kein großer Fehler zwischen dem gemessenen Wert und dem mit dem Transmissionselektronenmikroskop gemessenen Wert festgestellt wird.

Wenn der mittlere Teilchendurchmesser 10,0 nm übersteigt, wird die Katalysatoraktivität vermindert. Daher liegt er bevorzugt im Bereich von 1,0 bis 10,0 nm, stärker bevorzugt 1,0 bis 6,0 nm. Innerhalb des vorstehenden Bereichs beträgt der Anteil der Rutheniumoxidteilchen mit einem mittleren Teilchendurchmesser von 1,0 bis 10,0 nm vorzugsweise nicht weniger als 80%. Innerhalb des vorstehenden Bereichs ist ein Katalysator mit kleinerem mittleren Teilchendurchmesser stärker bevorzugt, da er höhere Aktivität aufweist.

Es kann auch durch Röntgenstreuung und XPS (Röntgen-Photoelektronen-Spektroskopie) bestätigt werden, daß die im Katalysator enthaltene Rutheniumverbindung Rutheniumoxid ist.

Bei der vorliegenden Erfindung ist es auch möglich, einen Rutheniumoxidträgerkatalysator zu verwenden, in dem der Gehalt des Rutheniumoxids 0,5 bis 20 Gew.-%, vorzugsweise 0,5 bis 15 Gew.-%, stärker bevorzugt 1 bis 15 Gew.-%, beträgt. Wenn der Gehalt an Rutheniumoxid größer als 20 Gew.-% ist, ist die Aktivität des pro Einheitsgewicht enthaltenen Rutheniums vermindert. Andererseits ist, wenn er geringer als 0,5 Gew.-% ist, die Aktivität pro Einheitsgewicht an Ruthenium ebenfalls vermindert. Beispiele des aufgetragenen Rutheniumoxids schließen Rutheniumoxid, wie Rutheniumdioxid, und Rutheniumhydroxid ein.

Beispiele des Verfahrens des Aufbringens schließen verschiedene Verfahren ein. Zum Beispiel ist das Verfahren zur Herstellung des ausgefallenen-aufgetragenen Rutheniumoxidkatalysators bevorzugt. Genauer wird ein Träger in einer Lösung suspendiert, die durch Lösen einer Rutheniumverbindung (z. B. Rutheniumchlorid) hergestellt wird, Zugabe einer Base zur Hydrolyse der Rutheniumverbindung, wobei Rutheniumhydroxid gebildet wird, Ausfällen-Aufbringen des Rutheniumhydroxids auf einen Träger, gefolgt von Oxidation zur Bildung von Rutheniumoxid. Die bevorzugte Rutheniumverbindung ist Rutheniumchlorid. In diesem Fall wird die Oxidation mit einem Verfahren der Verwendung von wäßrigem Wasserstoffperoxid oder Sauerstoff durchgeführt. Beim Brennen unter Verwendung von Luft beträgt die Brenntemperatur vorzugsweise 300 bis 400°C.

Beispiele des Trägers des Rutheniumoxidträgerkatalysators schließen Oxide und Mischoxide von Elementen, wie z. B. Titanoxid, Aluminiumoxid, Zirkoniumoxid, Siliciumdioxid, Titaninschoxid, Zirkoniummischoxid, Aluminiummischoxid und Siliciummischoxid ein. Bevorzugte Träger sind Titanoxid, Aluminiumoxid, Zirkoniumoxid und Siliciumdioxid, und ein stärker bevorzugter Träger ist Titanoxid. Das Gewichtsverhältnis von Rutheniumoxid zum Träger liegt normalerweise im Bereich von 0,5/99,5 bis 20/80, vorzugsweise 1,0/99,0 bis 15/85.

Wenn das Verhältnis von Rutheniumoxid zu gering ist, ist die Aktivität manchmal vermindert. Andererseits wird, wenn das Verhältnis von Rutheniumoxid zu hoch ist, der Preis des Katalysators manchmal hoch. Außerdem kann auch ein dritter Bestandteil, der zu Ruthenium verschieden ist, zugegeben werden, und Beispiele des dritten Bestandteils schließen z. B. eine Palladiumverbindung, Kupferverbindung, Chromverbindung, Vanadiumverbindung, Nickelverbindung, Alkalimetallverbindung, Seltenerdverbindung, Manganverbindung und Erdalkalimetallverbindung ein. Die Menge des zugegebenen dritten Bestandteils beträgt normalerweise 0,1 bis 10 Gew.-%, bezogen auf den Träger.

Beispiele des Verfahrens zur Herstellung des Katalysators sind nachstehend beschrieben. Genauer wird Rutheniumchlorid ( $\text{RuCl}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ ) in einer wäßrigen verdünnten Salzsäurelösung gelöst, um eine wäßrige Rutheniumchlorid-Salzsäurelösung herzustellen. Nachdem die wäßrige Lösung 1 Tag stehengelassen wurde, wird ein Trägerpulver, wie Titanoxid, in der wäßrigen Lösung suspendiert und eine wäßrige Basenlösung eines Alkalimetallhydroxids unter Rühren zugetropft, wobei das Rutheniumchlorid unter Einstellen auf einen festgelegten pH-Wert hydrolysiert wird, woraus sich eine Ausfällung-Aufbringung auf den Träger ergibt. Außerdem wird die Suspension unter Einstellen des pH-Werts zur Beschleunigung der Hydrolyse erhitzt. Der pH-Wert beträgt normalerweise 3 bis 7 und die Erwärmungstemperatur normalerweise 50 bis 70°C. Die Erwärmungsdauer beträgt normalerweise 1 bis 10 Stunden. Dann wird die Suspension erhitzt, um sie zur Trockne einzudampfen, aber die Suspension kann wie sie ist erhitzt werden, um sie zur Trockne einzudampfen oder kann auch zur Trockne eingedampft werden, nachdem sie filtriert und mit Wasser gewaschen wurde. Beim Eindampfen zur Trockne wie sie ist, ist es möglich, einen Rutheniumoxidkatalysator mit kleinerer Teilchengröße von Rutheniumoxid zu erhalten. Die Temperatur zum Eindampfen zur Trockne beträgt normalerweise 40 bis 150°C (Außentemperatur) und die Suspension kann auch vakuumgetrocknet werden. Die Suspension kann auch zur Trockne eingedampft werden, nachdem sie stehengelassen wurde und der Überstand durch Dekantieren entfernt wurde. Die entstandene Masse wird bei 100 bis 200°C für 2 bis 24 Stunden primär gebrannt und dann bei 300 bis 450°C 2 bis 24 Stunden sekundär gebrannt. Dann wird das im Katalysator enthaltene Alkalimetallchlorid durch Waschen mit Wasser entfernt, gefolgt von Trocknen bei etwa 100°C. Beispiele der Atmosphäre der vorstehenden Herstellung schließen Luft ein.

Bei der vorliegenden Erfindung ist es auch möglich, einen durch Oxidation eines Rutheniummetallträgerkatalysators in einem Sauerstoff enthaltenden Gas bei nicht mehr als 500°C hergestellten Katalysator zu verwenden. Nebenbei bemerkt ist ein durch Oxidation des Rutheniummetallträgerkatalysators in einem Sauerstoff enthaltenden Gas bei 280 bis 450°C hergestellter Katalysator wegen hoher Aktivität bevorzugt. Die hohe Aktivität des Katalysators kann leicht durch die Oxidationsbehandlung realisiert werden.

Ein Rutheniumträgerkatalysator, der industriell verwendet wird und im Handel erhältlich ist, ist allgemein ein Rutheniummetallträgerkatalysator. Daher weist der erfindungsgemäße Katalysator derart einen Vorteil auf, daß bei industrieller Verwendung der bestehende Katalysator oder das Katalysatorherstellungsverfahren leicht angewandt werden können und ein Katalysator leicht im Handel zu günstigem Preis erhältlich sein kann.

Der durch Oxidation des Rutheniummetallträgerkatalysators erhaltene Katalysator kann auch durch Einbringen des Rutheniummetallträgerkatalysators in einen Reaktor und Brennen des Katalysators in einem Sauerstoff enthaltenden

Gas hergestellt werden. Es ist auch möglich, einen durch vorhergehende Oxidation des Rutheniummetallträgerkatalysators im Reaktor hergestellten Katalysator zu verwenden. Als Sauerstoff enthaltendes Gas wird normalerweise Luft verwendet.

Beispiele des Trägers des nach Oxidation des Rutheniummetalls auf dem Träger verwendeten Katalysators schließen ähnlich zum Rutheniummetallkatalysator Oxide und Mischoxide von Elementen, wie z. B. Aluminiumoxid, Siliciumdioxid, Siliciumdioxid-Aluminiumoxid, Zeolith, Diatomeenerde, Vanadiumoxid, Zirkoniumoxid und Titanoxid, und Metallsulfat ein. Bevorzugte Träger sind Titanoxid, Zirkoniumoxid, Aluminiumoxid, Zeolith, Siliciumdioxid, andere Titanmischoxide als Titandioxid-Siliciumdioxid, Zirkoniummischoxid und Aluminiummischoxid, und stärker bevorzugte Träger sind Titanoxid, Zirkoniumoxid und Aluminiumoxid. Ein stärker bevorzugter Träger ist Titanoxid.

Das Gewichtsverhältnis von Rutheniumoxid zum Träger im durch Oxidation des Rutheniummetalls erhaltenen Katalysator liegt normalerweise im Bereich von 0,1/99,9 bis 20/80, vorzugsweise 0,5/99,5 bis 15/85, stärker bevorzugt 1,0/99,0 bis 15/85. Wenn die Menge an Ruthenium zu gering ist, wird die Aktivität manchmal vermindert. Andererseits wird, wenn die Menge an Rutheniumoxid zu groß ist, der Preis des Katalysators manchmal hoch.

Beispiele des Verfahrens zur Herstellung des durch Oxidation des Rutheniummetallträgerkatalysators erhaltenen Katalysators schließen ein Verfahren des Aufbringens von Rutheniumchlorid auf den vorstehend beschriebenen Träger und Reduzierens mit Wasserstoff, und ein Verfahren des Brennens des Rutheniummetallträgerkatalysators, der mit einem Verfahren des Aufbringens von Rutheniumchlorid auf den vorstehend beschriebenen Träger, Bilden von Rutheniumhydroxid durch Basenhydrolyse und Reduktion mit Wasserstoff hergestellt wird, oder eines im Handel erhältlichen Rutheniummetallkatalysators auf Träger in einem Sauerstoff enthaltenden Gas ein.

Die Brenntemperatur beträgt normalerweise nicht mehr als 500°C, vorzugsweise 280 bis 450°C. Wenn die Brenntemperatur zu gering ist, verbleibt eine große Menge an metallischen Rutheniumteilchen und die Katalysatoraktivität wird manchmal im Vergleich zur ausreichenden Oxidation unzureichend. Andererseits tritt, wenn die Brenntemperatur zu hoch ist, eine Agglomeration von Rutheniumoxidteilchen auf, und die Katalysatoraktivität wird vermindert. Die Brenndauer beträgt normalerweise 30 Minuten bis 5 Stunden. Das auf den Träger aufgebrachte Rutheniummetall wird in einen Rutheniumoxidkatalysator auf Träger umgewandelt. Nebenbei bemerkt kann durch Röntgenstreuung und XPS-(Röntgenphotoelektronenspektroskopie) bestätigt werden, daß metallisches Ruthenium in Rutheniumoxid umgewandelt wurde.

Beispiele des anderen dritten Bestandteils als Ruthenium schließen z. B. eine andere Edelmetallverbindung als Ruthenium (z. B. Palladiumverbindung), Seltenerdverbindung, Kupferverbindung, Chromverbindung, Nickelverbindung, Erdalkalimetallverbindung, Manganverbindung, Tantalverbindung, Zinnverbindung und Vanadiumverbindung ein. Die Menge des zugegebenen dritten Bestandteils beträgt normalerweise 0,1 bis 10 Gew.-%, bezogen auf den Träger.

Bei der vorliegenden Erfindung ist es auch möglich, einen Rutheniumoxidträgerkatalysator, der durch Brennen eines Rutheniummetalls auf einem Träger, hergestellt durch Aufbringen von Rutheniummetall auf den Träger, in einem Sauerstoff enthaltenden Gas in Gegenwart eines Alkalimetallsalzes erhalten wurde, zu verwenden.

Dieser Katalysator hat etwas mit dem in bezug auf den durch Oxidation des Rutheniummetallkatalysators in einem

Sauerstoff enthaltenden erhaltenen Katalysator und etwas in bezug darauf, daß der Rutheniummetallträgerkatalysator in dem Sauerstoff enthaltenden Gas oxidiert wird, gemein, ist aber durch Brennen in Gegenwart eines Alkalimetallsalzes gekennzeichnet.

Beispiele des Trägers schließen Oxide und Mischoxide von Elementen, wie z. B. Titanoxid, Aluminiumoxid, Zirkoniumoxid, Siliciumdioxid, Titanmischoxid, Zirkoniummischoxid, Aluminiummischoxid und Siliciummischoxid ein. Bevorzugte Träger sind Titanoxid, Aluminiumoxid, Zirkoniumoxid und Siliciumdioxid, und ein stärker bevorzugter Träger ist Titanoxid.

Das Gewichtsverhältnis von Rutheniumoxid zum Träger liegt vorzugsweise im Bereich von 0,1/99,9 bis 20/80, stärker bevorzugt 0,5/99,5 bis 15/85, am stärksten bevorzugt 1/99 bis 15/85. Wenn die Menge des Rutheniummetalls zu gering ist, wird die Aktivität manchmal vermindert. Andererseits wird, wenn die Menge an Rutheniummetall zu groß ist, der Preis des Katalysators manchmal hoch. Beispiele des Verfahrens zur Herstellung des Rutheniummetalls auf dem Träger schließen ein Verfahren des Aufbringens von Rutheniumchlorid auf einen Träger und Reduzierens mit Wasserstoff ein. Außerdem kann ein im Handel erhältliches Rutheniummetall auf einem Träger verwendet werden.

Es ist möglich Rutheniumoxid mit höherer Aktivität durch Brennen von Rutheniummetall in einem Sauerstoff enthaltenden Gas in Gegenwart eines Alkalimetallsalzes zu erhalten. Als Sauerstoff enthaltendes Gas wird normalerweise Luft verwendet.

Die Brenntemperatur beträgt normalerweise 100 bis 600°C, vorzugsweise 280 bis 450°C. Wenn die Brenntemperatur zu gering ist, verbleibt eine große Menge an Rutheniummetallteilchen und die Katalysatoraktivität wird manchmal unzureichend. Andererseits tritt, wenn die Brenntemperatur zu hoch ist, eine Agglomeration von Rutheniumoxidteilchen auf und die Katalysatoraktivität wird vermindert. Die Brenndauer beträgt normalerweise 30 Minuten bis 10 Stunden.

In dem Fall ist es wichtig, in Gegenwart des Alkalimetallsalzes zu brennen. Gemäß dem Verfahren wird Rutheniumoxid aus feineren Teilchen gebildet, wobei es ermöglicht wird, höhere Katalysatoraktivität im Vergleich zum Brennen im wesentlichen in Abwesenheit eines Alkalimetallsalzes zu erhalten.

Beispiele des Alkalimetallsalzes schließen z. B. Kaliumchlorid, Natriumchlorid und Cäsiumnitrat, vorzugsweise Kaliumchlorid und Natriumchlorid, stärker bevorzugt Kaliumchlorid, ein.

Das Molverhältnis des Alkalimetallsalzes zu Ruthenium beträgt vorzugsweise 0,01 bis 10, stärker bevorzugt 0,1 bis 5. Wenn die Menge des verwendeten Alkalimetallsalzes zu klein ist, wird ein zufriedenstellender Katalysator mit hoher Aktivität nicht erhalten. Andererseits werden, wenn die Menge des verwendeten Alkalimetallsalzes zu groß ist, die Kosten für technische Nutzung hoch.

Das auf den Träger aufgebrachte Rutheniummetall wird durch Brennen in einen Rutheniumoxidträgerkatalysator umgewandelt. Durch Röntgenstreuung und XPS (Röntgen-Photoelektronen-Spektroskopie) kann bestätigt werden, daß das Rutheniummetall in Rutheniumoxid umgewandelt wurde. Vorzugsweise wird die Gesamtmenge an Rutheniummetall im wesentlichen in Rutheniumoxid umgewandelt, aber Rutheniummetall kann verbleiben, wenn die Wirkung der vorliegenden Erfindung nicht beeinträchtigt wird.

Beispiele des Verfahrens zur Herstellung des Katalysators werden nachstehend beschrieben.

Genauer kann ein Verfahren des Tränkens eines Rutheniummetallträgerkatalysators mit einer wäßrigen Lösung ei-

nes Alkalimetallsalzes, Trocknen des Katalysators, Brennen des getrockneten Katalysators in einem Sauerstoff enthaltenden Gas, gefolgt von Waschen mit Wasser und weiter Trocknen benutzt werden. Als Rutheniummetallträgerkatalysator ist ein Katalysator bevorzugt, in dem die Teilchengröße der Rutheniummetallteilchen klein ist. Beispiele des Verfahrens zur Herstellung des Rutheniummetallträgerkatalysators schließen ein Verfahren des Aufbringens von Rutheniumchlorid auf den vorstehend beschriebenen Träger und Reduzieren und ein Verfahren des Aufbringens von Rutheniumchlorid auf den vorstehend beschriebenen Träger, Herstellen eines Rutheniumhydroxids auf dem Träger durch Basenhydrolyse und Reduzieren mit Wasserstoff ein. Außerdem kann ein im Handel erhältlicher Rutheniummetallkatalysator verwendet werden, in dem die Teilchengröße der Rutheniummetallteilchen klein ist. Beispiele des im Handel erhältlichen Rutheniummetallkatalysators, in dem die Teilchengröße der Rutheniummetallteilchen klein ist, schließen im Handel erhältlichen kugelförmigen (2 Gew.-%) Rutheniummetallkatalysator auf einem Titanoxidträger und kugelförmigen (5 Gew.-%) Rutheniummetallkatalysator auf einem Titanoxidträger (N.E. Chemcat Co.) ein. Das Molverhältnis des Alkalimetallsalzes zu Ruthenium in der Menge des verwendeten Alkalimetallsalzes beträgt vorzugsweise 0,01 bis 10, stärker bevorzugt 0,1 bis 5. Die Brenntemperatur beträgt vorzugsweise 280 bis 450°C. Die Brenndauer beträgt normalerweise 30 Minuten bis 10 Stunden. Das zugegebene Alkalimetallsalz wird durch Waschen mit Wasser entfernt, kann aber verbleiben, wenn die Katalysatoraktivität des Katalysators nicht beeinträchtigt wird.

Bei der vorliegenden Erfindung ist es auch möglich, einen Rutheniumoxidträgerkatalysator zu verwenden, der auf einen kugelförmigen Träger mit einer Teilchengröße von 10 bis 500 µm aufgebracht ist. Beispiele des Rutheniumoxidträgerkatalysators schließen Katalysatoren, hergestellt durch Aufbringen von Rutheniumoxid (z. B. Rutheniumdioxid, Rutheniumhydroxid) auf einen Träger, ein.

Beispiele des Trägers des Rutheniumoxidträgerkatalysators schließen Oxide und Mischoxide von Elementen, wie z. B. Titanoxid, Aluminiumoxid, Zirkoniumoxid, Siliciumdioxid, Titanmischoxid, Zirkoniummischoxid, Aluminiummischoxid und Siliciummischoxid ein.

Als Rutheniumoxidträgerkatalysator wird normalerweise ein kugelförmiger Katalysator mit einer Teilchengröße von 10 bis 500 µm verwendet. Bei Verwendung in einem Fließbettreaktionsbehälter wird vorzugsweise ein Katalysator in der vorstehend beschriebenen Form verwendet. In einem Fließbettreaktionsbehälter wird die Teilchengröße mit einer bestimmten Teilchengrößenverteilung innerhalb des vorstehenden Bereichs gemäß den physikalischen Eigenschaften und der Menge des zu durchlaufenden Betts gewählt.

Beispiele des Verfahrens der Herstellung des vorstehenden Rutheniumoxidkatalysators schließen folgendes Verfahren ein. Zuerst wird ein kugelförmiger (10–500 µm) Träger durch Aufspritzen einer Feinpulveraufschlammung und/oder einer Hydrogelaufschlammung von Oxiden und Mischoxiden von Elementen, wie z. B. Titanoxid und Aluminiumoxid, vorzugsweise Titanoxid, Aluminiumoxid und Titanoxid-Siliciumdioxid-Mischoxid, unter Verwendung eines Sprayrockners, gefolgt von Trocknen und weiter Brennen hergestellt. Dann wird Rutheniumoxid auf den Träger mit dem in bezug auf den Rutheniumoxidträgerkatalysator beschriebenen Verfahren aufgebracht. Zum Beispiel kann Rutheniumoxid auch auf den Träger durch Tränken einer wäßrigen Lösung von Rutheniumchlorid auf den Träger, Trocknen des Trägers, Tränken des Trägers mit einer wäßrigen Lösung eines Alkalimetallhydroxids, Hydrolysieren von Rutheniumchlorid, gefolgt von Waschen mit Wasser, Trock-

nen und weiter Brennen, aufgebracht werden. Der vorstehende Rutheniumoxidkatalysator kann mit den vorstehenden Herstellungsbeispielen hergestellt werden.

Da der Katalysator eine kleine Teilchengröße wie vorstehend beschrieben aufweist, kann ein Katalysator mit hoher Aktivität durch ein vergleichsweise einfaches Verfahren hergestellt werden. Als Ergebnis kann die Katalysatoraktivität pro aufgebrachtem Ruthenium erhöht werden.

Das Gewichtsverhältnis von Rutheniumoxid zum Träger beträgt vorzugsweise 0,1/99,9 bis 20/80, stärker bevorzugt 0,5/99,5 bis 15/85. Wenn die Menge des Rutheniumoxids zu klein ist, wird die Aktivität manchmal vermindert. Andererseits wird, wenn die Menge des Rutheniumoxids zu groß ist, der Preis des Katalysators manchmal hoch.

Außerdem kann auch ein dritter Bestandteil, der zu Ruthenium verschieden ist, zugegeben werden, und Beispiele des dritten Bestandteils schließen z. B. eine Palladiumverbindung, Kupferverbindung, Chromverbindung, Nickelverbindung, Vanadiumverbindung, Alkalimetallverbindung, Seltenerdverbindung, Manganverbindung und Erdalkaliverbindung ein. Die Menge des zugegebenen dritten Bestandteils beträgt normalerweise 0,1 bis 10 Gew.-%, bezogen auf den Träger.

Die Brenntemperatur der durch Hydrolyse von Rutheniumchlorid und Aufbringen auf den Träger hergestellten Katalysatoren beträgt normalerweise 100 bis 500°C. Die Brenndauer des aufgetragenen Katalysators beträgt normalerweise etwa 30 Minuten bis 10 Stunden. Eine besonders bevorzugte Brenntemperatur beträgt 300 bis 400°C. Wenn die Brenntemperatur zu gering ist, wird das Ruthenium nicht ausreichend in Rutheniumoxid umgewandelt und die hohe Aktivität manchmal nicht erhalten. Andererseits tritt, wenn die Brenntemperatur zu hoch ist, eine Agglomeration von Rutheniumoxidteilchen auf und die Katalysatoraktivität wird manchmal vermindert.

Bei der vorliegenden Erfindung ist es auch möglich, einen Katalysator, hergestellt durch Beschichten eines inerten Trägers mit einem Rutheniumoxidkatalysator, oder einen Katalysator, hergestellt durch Extrudieren eines Rutheniumoxidkatalysators, zu verwenden.

Die vorliegende Erfindung betrifft ein Verfahren der Oxidation von Chlorwasserstoff mit Sauerstoff durch Gasphasenfließreaktion unter Verwendung des vorstehenden Katalysators. Bei Verwendung des Katalysators in einem Festbett wird die Reaktion normalerweise durch Befüllen einer industriellen großformatigen Vorrichtung mit dem Katalysator durchgeführt. Wenn die Länge des Katalysatorbetts steigt, wird ein Katalysator mit festgelegter Teilchengröße oder mehr verwendet, um die Druckabnahme des Reaktors zu vermindern. Katalysatoren mit verschiedenen Teilchengrößen werden gemäß der Fließmenge des Gases und der Länge des Katalysatorbetts verwendet, aber solche mit einer Teilchengröße von mehr als 1 bis 2 mm werden normalerweise verwendet. Die vorliegende Erfindung ist durch die Verwendung des Rutheniumoxidkatalysators gekennzeichnet und es konnte ein Verfahren des Beschichtens eines inerten Trägers (z. B. Aluminiumoxid, Siliciumdioxid und Titanoxid) mit dem Rutheniumoxidkatalysator ohne Verminderung der Aktivität des Katalysators entwickelt werden, derart daß die Teilchengröße des Katalysators erhöht wird. Genauer gibt es viele Beschichtungsverfahren, und Beispiele davon schließen ein Verfahren des Walzens eines  $\alpha$ -Aluminiumoxidträgers, Sprühen einer wäßrigen Titanoxidsollösung unter Zugabe eines Rutheniumoxidkatalysatorpulvers, wobei das  $\alpha$ -Aluminiumoxid mit dem Rutheniumoxidkatalysator beschichtet wird, ein. Gemäß dem Verfahren konnte ein Katalysator mit einer Teilchengröße von nicht weniger als 3 mm hergestellt werden, ohne daß die

Aktivität des Katalysators vermindert wurde.

Beispiele des Rutheniumoxidkatalysators schließen einen Rutheniumoxidkatalysator und Rutheniummischoxidträgerkatalysator, die bereits beschrieben wurden, ein. Beispiele des zu beschichtenden Trägers schließen Metalloxide, wie z. B.  $\alpha$ -Aluminiumoxid, Siliciumdioxid, Titanoxid,  $\gamma$ -Aluminiumoxid und Zirkoniumoxid, ein.

Das Verhältnis des aufzubringenden Rutheniumoxidkatalysators zum zu beschichtenden Träger liegt normalerweise im Bereich von 5/95 bis 40/60.

Beispiele des Bindemittels im Fall der Beschichtung schließen z. B. Wasser, Titanoxidsol, Siliciumdioxidsol und Aluminiumoxidsol ein. Von ihnen wird das Titanoxidsol vorzugsweise verwendet. Das Bindemittel kann auch nach Verdünnen mit einem Lösungsmittel verwendet werden. Als Lösungsmittel wird Wasser oder ein organisches Lösungsmittel (z. B. Methanol) verwendet. Die Menge beträgt normalerweise etwa 1 bis 10 Gew.-%, bezogen auf den Rutheniumoxidkatalysator. Der beschichtete Katalysator kann, falls erforderlich, gebrannt werden, und die Brenntemperatur beträgt normalerweise etwa 300 bis 400°C.

Beispiele des Verfahrens zur Herstellung des Katalysators mit einer Teilchengröße von nicht weniger als 3 mm schließen ein Verfahren des Extrudierens des Rutheniumoxidkatalysators ein. Zum Beispiel kann auch ein Verfahren des Herstellens eines Katalysators, umfassend das Mischen des Rutheniumoxidkatalysators mit einem Titanoxidsol und Kaliumchlorid, Kneten, Extrudieren, Trocknen und Brennen des Gemisches, Waschen des entstandenen Produktes mit Wasser zum Entfernen des Kaliumchlorids, gefolgt von Trocknen, verwendet werden.

Beispiele des Rutheniumoxidkatalysators schließen einen Rutheniumoxidkatalysator des Trägertyps und Rutheniummischoxidkatalysator, die bereits beschrieben wurden, ein. Beispiele des Bindemittels schließen z. B. Wasser, Titanoxidsol, Siliciumdioxidsol und Aluminiumoxidsol ein. Die Menge beträgt normalerweise etwa 5 bis 30 Gew.-%, bezogen auf den Rutheniumoxidkatalysator. Kaliumchlorid wird nicht notwendigerweise aber vorzugsweise verwendet. Die Menge beträgt normalerweise etwa 5 bis 20 Gew.-%, bezogen auf den Rutheniumoxidkatalysator. Die Trocknungstemperatur nach der Extrusion beträgt normalerweise 150 bis 250°C und die Brenntemperatur beträgt vorzugsweise 300 bis 400°C. Die Brenndauer beträgt normalerweise etwa 5 bis 24 Stunden. Die Brennatmosphäre ist vorzugsweise Luft. Dann werden ein Waschen mit Wasser und Trocknen normalerweise durchgeführt.

Der erfindungsgemäße Katalysator kann in einem Reaktor, wie einem Festbettreaktor, Fließreaktor und Reaktor des Tanktyps verwendet werden, aber die bevorzugte Teilchengröße und Form des Katalysators variiert abhängig von der Art des verwendeten Reaktors. Zum Beispiel wird der in den Festbettreaktor gefüllte Katalysator normalerweise zu einem kugelförmigen, zylindrischen oder extrudierten Katalysator mit einer Größe von nicht weniger als 1 mm geformt, um so den durch den Fluß eines Fluids bewirkten Differentialdruck zu vermindern. Im Fließreaktor wird ein kugelförmiger Katalysator mit einer Teilchengröße von 10 bis 500  $\mu$ m verwendet und die Teilchengröße mit einer bestimmten Teilchengrößenverteilung wird gemäß den physikalischen Eigenschaften und der Menge des durchzuleitenden Fluids gewählt.

Gemäß der vorliegenden Erfindung wird Chlor durch Oxidation von Chlorwasserstoff mit Sauerstoff unter Verwendung des vorstehenden Katalysators hergestellt. Bei der Herstellung von Chlor schließen Beispiele des Reaktionssystems ein Fließsystem, wie Festbett und Fließbett, ein. Es kann vorzugsweise eine Gasphasenreaktion, wie ein Fest-

bettgasphasenfließsystem und Gasphasenfließbett-Fließsystem, verwendet werden. Das Festbettssystem weist Vorteile auf, daß die Trennung zwischen einem Reaktionsgas und dem Katalysator nicht erforderlich ist und daß eine hohe Umwandlung erreicht werden kann, da der Kontakt zwischen einem Ausgangsmaterialgas und dem Katalysator ausreichend bewirkt werden kann. Außerdem weist das Fließbettssystem den Vorteil auf, daß die Temperaturverteilungsbreite im Reaktor vermindert werden kann, da die Wärme im Reaktor ausreichend abgeleitet werden kann.

Wenn die Reaktionstemperatur hoch ist, wird das Ruthenium in hoher Oxidationsstufe manchmal verflüchtigt, und daher wird die Reaktion vorzugsweise bei niedriger Temperatur, stärker bevorzugt 100 bis 500°C, am stärksten bevorzugt 200 bis 380°C, durchgeführt. Ebenfalls beträgt der Reaktionsdruck vorzugsweise etwa Atmosphärendruck bis 50 Atm. Als Sauerstoffausgangssubstanz kann Luft wie sie ist oder reiner Sauerstoff verwendet werden. Da andere Bestandteile gleichzeitig entnommen werden, wenn ein inertes Stickstoffgas aus der Vorrichtung entnommen wird, wird reiner Sauerstoff, der kein Inertgas enthält, bevorzugt. Die theoretische Molmenge an Sauerstoff für Chlorwasserstoff beträgt 1/4 mol, aber Sauerstoff wird vorzugsweise in einer 0,1 bis 10fachen Menge der theoretischen Menge zugeführt. Im Fall des Festbett-Gasphasenfließsystems beträgt die Menge des verwendeten Katalysators vorzugsweise etwa 10 bis 20000 Std.<sup>-1</sup>, stärker bevorzugt 20 bis 1000 Std.<sup>-1</sup>, wenn die Menge durch GHSV (Gas-Raumgeschwindigkeit) wiedergegeben wird, die das Verhältnis des Zufuhrvolumens von Chlorwasserstoff pro Stunde als Ausgangssubstanz unter Atmosphärendruck zum Volumen des Katalysators ist.

In der vorliegenden Erfindung ist das Verfahren zur Herstellung von Chlor, umfassend die Umsetzung in einer wäßrigen Phase unter Verwendung eines Rutheniumkatalysators, ebenfalls eingeschlossen.

Beispiele des bei der Reaktion in der wäßrigen Phase verwendeten Rutheniumkatalysators schließen Rutheniumchlorid, Rutheniumchlorid und Titanchlorid, Rutheniummetall auf Träger, Rutheniumoxid und Rutheniumoxid auf Träger ein.

Als Rutheniumchloridkatalysator kann ein im Handel erhältliches Rutheniumchlorid ( $\text{RuCl}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ ) verwendet werden. Außerdem können auch Rutheniumverbindungen, wie z. B. Ruthenium-Amin-Komplex-Hydrochlorid, Rutheniumbromid, Rutheniumacetylacetonat-Komplex, Ruthenium-Carbonyl-Komplex, Ruthenium-organisches Säuresalz und Ruthenium-Nitrosyl-Komplex, verwendet werden, da sie sich in wäßriger Salzsäurelösung in Rutheniumchlorid umwandeln. Diese Rutheniumchloridverbindungen werden in der Reaktion durch Lösen in der wäßrigen Chlorwasserstofflösung verwendet.

Beispiele des Mischkatalysators aus Rutheniumchlorid und Titanchlorid schließen eine wäßrige Chlorwasserstofflösung eines Gemisches einer Rutheniumchloridverbindung und Titanchlorid, das beim Rutheniumchloridkatalysator beschrieben ist, ein. Als Titanchlorid können zum Beispiel Titantrichlorid und Titantrichlorid verwendet werden. Das Mischverhältnis von Rutheniumchlorid zu Titanchlorid beträgt normalerweise 100 : 1 bis 100 : 10 im Molverhältnis von Ruthenium zu Titan.

Als Rutheniummetallträgerkatalysator können sowohl ein im Handel erhältlicher Rutheniummetallträgerkatalysator als auch ein hergestellter Rutheniummetallträgerkatalysator verwendet werden. Da Ruthenium teuer ist, wird industriell vorzugsweise die auf den Träger aufgebrachte Form verwendet. Der auf den Träger aufgebrachte Rutheniumkatalysator, der industriell verwendet wird und im Handel erhältlich ist, ist allgemein ein Rutheniummetallträgerkatalysator.



Das heißt, der Rutheniummetallträgerkatalysator weist den Vorteil auf, daß bei industrieller Verwendung ein existierender Katalysator oder ein Katalysatorherstellungsverfahren leicht abgewandelt werden können und ein Katalysator leicht kommerziell mit geringem Preis erhältlich sein kann.

Der Rutheniummetallträgerkatalysator wird nachstehend erklärt.

Beispiele des Trägers des Rutheniummetallträgerkatalysators schließen Oxide und Mischoxide von Elementen, wie z. B. Aluminiumoxid, Siliciumdioxid, Siliciumdioxid-Aluminiumoxid, Zeolith, Diatomeenerde, Vanadiumoxid, Zirkoniumoxid und Titanoxid, und Metallsulfat ein. Bevorzugte Träger sind Titanoxid, Zirkoniumoxid, Aluminiumoxid, Zeolith, Siliciumdioxid, Titanmischoxid, Zirkoniummischoxid und Aluminiummischoxid. Stärker bevorzugte Träger sind Titanoxid, Zirkoniumoxid und Aluminiumoxid. Ein noch stärker bevorzugter Träger ist Titanoxid. Das Verhältnis des Rutheniummetalls zum Träger beträgt normalerweise 0,1/99,9 bis 20/80, vorzugsweise 1/99 bis 10/90. Wenn die Menge des Rutheniummetalls zu gering ist, ist die Katalysatoraktivität manchmal vermindert. Andererseits wird, wenn die Menge des Rutheniummetalls zu groß ist, der Preis des Katalysators manchmal hoch.

Beispiele des Verfahrens zur Herstellung des auf den Träger aufgetragenen Rutheniummetalls schließen ein Verfahren des Aufbringens von Rutheniumchlorid auf den vorstehend beschriebenen Träger und Reduzieren mit Wasserstoff und ein Verfahren des Aufbringens von Rutheniumchlorid auf den vorstehend beschriebenen Träger, Bilden eines Rutheniumhydroxids auf dem Träger durch Basenhydrolyse und Reduzierens mit Wasserstoff ein. Außerdem kann ein im Handel erhältlicher Rutheniummetallkatalysator verwendet werden.

Außerdem kann ein dritter Bestandteil, der zu Ruthenium verschieden ist, ebenfalls zugegeben werden, und Beispiele des dritten Bestandteils schließen z. B. eine andere Edelmetallverbindung als Ruthenium (z. B. Palladiumverbindung), Seltenerdverbindung, Kupferverbindung, Chromverbindung, Nickelverbindung, Alkalimetallverbindung, Erdalkalimetallverbindung, Manganverbindung, Tantalverbindung, Zinnverbindung und Vanadiumverbindung ein. Die Menge des zugegebenen dritten Bestandteils beträgt normalerweise 0,1 bis 10 Gew.-%, bezogen auf den Träger.

Beispiele des Rutheniumoxiddkatalysators und Rutheniumoxidträgerkatalysators schließen folgende Katalysatoren ein.

Beispiele des Rutheniumoxiddkatalysators schließen Rutheniumoxid (z. B. Rutheniumdioxid und Rutheniumhydroxid) und Rutheniumdioxiddkatalysator, Rutheniumhydroxiddkatalysator, Rutheniummischoxid und Rutheniumoxidträgerkatalysator ein, die mit einem bekannten Verfahren hergestellt werden (z. B. Genso-betsu Shokubai Binran, 1978, S. 544, veröffentlicht von Chijin Shokan), aber im Handel erhältliches Rutheniumdioxid kann verwendet werden. Außerdem kann auch eine Verbindung, hergestellt durch Binden von Rutheniumoxid (z. B. halogeniertes Oxid) mit einem anderen Element verwendet werden. Von ihnen sind Rutheniummischoxid und Rutheniumoxid auf einem Träger wegen der hohen Aktivität bevorzugt. Vom industriellen Standpunkt ist der Rutheniumoxidträgerkatalysator wegen des günstigen Preises bevorzugt. Beispiele des Verfahrens zur Herstellung eines hochaktiven Rutheniumoxiddkatalysators, das industriell zum Erhalt eines Rutheniumoxiddkatalysators bevorzugt ist, schließen ein Verfahren der Hydrolyse von Rutheniumchlorid mit einer Base zur Bildung von Rutheniumhydroxid und Brennen an Luft zur Herstellung von Rutheniumdioxid ein. In diesem Fall beträgt die Brenntemperatur vorzugsweise 300 bis 400°C. Beispiele des Trägers

des Rutheniumoxids auf einem Träger schließen Oxide und Mischoxide von Elementen, wie z. B. Titanoxid, Aluminiumoxid, Zirkoniumoxid, Siliciumdioxid, Titanmischoxid, Zirkoniummischoxid, Aluminiummischoxid und Siliciummischoxid, ein. Bevorzugte Träger sind Titanoxid, Aluminiumoxid, Zirkoniumoxid und Siliciumdioxid, und ein stärker bevorzugter Träger ist Titanoxid. Das Gewichtsverhältnis von Rutheniumoxid zum Träger liegt normalerweise im Bereich von 0,1/99,9 bis 70/30, vorzugsweise 0,1/99,9 bis 20/80.

Wenn das Verhältnis von Ruthenium zu gering ist, wird die Aktivität manchmal vermindert. Andererseits wird, wenn das Verhältnis von Ruthenium zu hoch ist, der Preis des Katalysators manchmal hoch. Außerdem kann auch ein dritter Bestandteil, der zu Ruthenium verschieden ist, zugegeben werden, und Beispiele des dritten Bestandteils schließen z. B. eine andere Edelmetallverbindung als Ruthenium (z. B. Palladiumverbindung), Seltenerdverbindung, Kupferverbindung, Chromverbindung, Nickelverbindung, Alkalimetallverbindung, Erdalkalimetallverbindung, Manganverbindung, Tantalverbindung, Zinnverbindung und Vanadiumverbindung ein. Die Menge des zugegebenen dritten Bestandteils beträgt normalerweise 0,1 bis 10 Gew.-%, bezogen auf den Träger.

Beispiele der auf den Träger aufgetragenen Verbindung schließen z. B. Rutheniumoxid, Rutheniumhydroxid und halogeniertes Rutheniumoxid ein. Beispiele des industriell billigen und bevorzugten Aufbringungsverfahrens schließen ein Verfahren der Oxidation eines Rutheniummetalls auf einem Träger in einem Sauerstoff enthaltenden Gas ein. Als Beispiel wird ein Katalysator, hergestellt durch Oxidation des Rutheniummetalls auf einem Träger im Sauerstoff enthaltenden Gas beschrieben. Der bei der vorliegenden Erfindung durch Oxidation des Rutheniummetalls auf einem Träger hergestellte Katalysator ist ein durch Brennen des Rutheniummetalls auf einem Träger im Sauerstoff enthaltenden Gas oxidiertes Katalysator.

Beispiele des durch Oxidation des Rutheniummetallträgerkatalysators hergestellten Katalysators schließen einen Katalysator, oxidiert durch Brennen des Rutheniummetallträgerkatalysators in einem Sauerstoff enthaltenden Gas, ein. Als Sauerstoff enthaltendes Gas wird normalerweise Luft verwendet. Beispiele des Trägers des nach Oxidation des Rutheniummetallträgerkatalysators verwendeten Katalysators schließen Oxide und Mischoxide von Elementen, wie im Fall des Rutheniummetallträgerkatalysators ein, wie z. B. Aluminiumoxid, Siliciumdioxid, Siliciumdioxid-Aluminiumoxid, Zeolith, Diatomeenerde, Vanadiumoxid, Zirkoniumoxid und Titanoxid, und Metallsulfat. Bevorzugte Träger sind Titanoxid, Zirkoniumoxid, Aluminiumoxid, Zeolith, Siliciumdioxid, Titanmischoxid, Zirkoniummischoxid und Aluminiummischoxid. Stärker bevorzugte Träger sind Titanoxid, Zirkoniumoxid und Aluminiumoxid. Ein noch stärker bevorzugter Träger ist Titanoxid.

Das Verhältnis von Ruthenium zum Träger beträgt normalerweise 0,1/99,9 bis 20/80, vorzugsweise 1/99 bis 10/90, wie im Fall des vorstehend beschriebenen Rutheniummetallträgerkatalysators. Wenn die Menge an Ruthenium zu gering ist, ist die Katalysatoraktivität manchmal vermindert. Andererseits wird, wenn die Menge an Ruthenium zu groß ist, der Preis des Katalysators manchmal hoch.

Beispiele des Verfahrens zur Herstellung des durch Oxidation des Rutheniummetallträgerkatalysators erhaltenen Katalysators schließen ein Verfahren des Brennens des mit dem vorstehend beschriebenen Verfahren zur Herstellung des Rutheniummetallträgerkatalysators hergestellten Katalysators oder eines im Handel erhältlichen Rutheniummetallträgerkatalysators in einem Sauerstoff enthaltenden Gas



ein.

Die Brenntemperatur beträgt vorzugsweise 100 bis 600°C, stärker bevorzugt 280 bis 450°C. Wenn die Brenntemperatur zu gering ist, verbleibt eine große Menge an Rutheniummetallteilchen. Andererseits tritt, wenn die Brenntemperatur zu hoch ist, eine Agglomeration der Rutheniumoxidteilchen auf, und die Katalysatoraktivität ist manchmal vermindert. Die Brenndauer beträgt normalerweise 30 Minuten bis 5 Stunden. Das auf den Träger aufgebrachte Rutheniummetall wird durch Brennen in einen auf einen Träger aufgebrachten Rutheniumoxiddkatalysator umgewandelt. Außerdem kann durch Röntgenstreuung und XPS (Röntgen-Photoelektronen-Spektroskopie) bestätigt werden, daß das Rutheniummetall in Rutheniumoxid umgewandelt wurde.

Außerdem kann auch ein dritter Bestandteil, der zu Ruthenium verschieden ist, ähnlich zum Fall des vorstehend beschriebenen Rutheniummetallträgerkatalysators zugegeben werden, und Beispiele des dritten Bestandteils schließen z. B. eine andere Edelmetallverbindung als Ruthenium (z. B. Palladiumverbindung), Seltenerdverbindung, Kupferverbindung, Chromverbindung, Nickelverbindung, Alkalimetallverbindung, Erdalkalimetallverbindung, Manganverbindung, Tantalverbindung, Zinnverbindung und Vanadiumverbindung ein. Die Menge des zugegebenen dritten Bestandteils beträgt normalerweise 0,1 bis 10 Gew.-%, bezogen auf den Träger.

Beispiele des Aufbringungsverfahrens des Rutheniumoxids auf den Träger schließen ein Verfahren des Tränkens eines Trägers mit einer wäßrigen Lösung von  $\text{RuCl}_3$ , Zugabe einer Base, um Rutheniumhydroxid auf dem Träger auszufällen, und Brennen an Luft, um Rutheniumoxid auf den Träger aufzubringen, und ein Verfahren des Tränkens eines Trägers mit einer wäßrigen Lösung von  $\text{RuCl}_3$ , Trocknen des Trägers und Brennen des Trägers an Luft, um Rutheniumoxid auf den Träger aufzubringen, ein. Die auf den Träger aufgebrachte Verbindung wird normalerweise bei 100 bis 500°C für etwa 30 Minuten bis 5 Stunden gebrannt. Eine insbesondere bevorzugte Brenntemperatur beträgt 300 bis 400°C. Wenn die Brenntemperatur zu gering ist, wird das Ruthenium nicht in ausreichendem Maß in Rutheniumoxid umgewandelt und die hohe Aktivität wird manchmal nicht erhalten. Andererseits tritt, wenn die Brenntemperatur zu hoch ist, eine Agglomeration von Rutheniumoxid auf, was geringe Aktivität ergibt.

Der Rutheniumoxiddkatalysator schließt auch einen Katalysator des Rutheniummischoxidentyps ein. Der Katalysator des Rutheniummischoxidentyps kann durch Kombinieren mindestens eines Oxids (z. B. Titanoxid, Zirkoniumoxid, Aluminiumoxid, Siliciumdioxid, Vanadiumoxid, Boroxid, Chromoxid, Nioboxid, Hafniumoxid, Tantaloxid und Wolframoxid) mit Rutheniumoxid erhalten werden. Beispiele der zur Herstellung des Rutheniummischoxids verwendeten bevorzugten Verbindung schließen Titanoxid, Zirkoniumoxid und Titanmischoxid ein.

Beispiele des Verfahrens zur Herstellung des Rutheniummischoxids aus Rutheniumoxid schließen ein Verfahren der Zugabe der durch Hydrolyse einer Rutheniumverbindung (z. B. Rutheniumchlorid), gelöst in Wasser, mit einer Base (z. B. Alkalimetallhydroxid und Ammoniakwasser) hergestellten Verbindungen zu den durch Hydrolyse eines Chlorids, eines Oxychlorids, eines Nitrats, eines Oxynitrats, eines Alkalisalzes einer Oxsäure oder eines Sulfats von Titan, gelöst in Wasser, mit einer Base (z. B. Alkalimetallhydroxid und Ammoniakwasser) hergestellten Verbindungen oder den durch Hydrolyse eines Alkoholats mit einer Säure hergestellten Verbindungen, gefolgt von ausreichendem Mischen, Filtration, Waschen und weiter Brennen an Luft ein. Der Gehalt von Rutheniumoxid im Rutheniummischoxid

beträgt normalerweise 0,1 bis 80 Gew.-%. Außerdem kann auch ein dritter Bestandteil, der zu Ruthenium verschieden ist, zugegeben werden, und Beispiele des dritten Bestandteils schließen eine Palladiumverbindung, Alkalimetallverbindung, Chromverbindung, Vanadiumverbindung, Seltenerdverbindung, Manganverbindung und Erdalkalimetallverbindung ein. Die Menge des zugegebenen dritten Bestandteils beträgt normalerweise 0,1 bis 10 Gew.-%, bezogen auf das Gewicht des Rutheniummischoxids. Beispiele des Verfahrens zur Herstellung des Rutheniummischoxids schließen z. B. ein Coausfällungsverfahren, Verfahren des Mischens des Niederschlags und Tränkverfahren ein. Beispiele des Verfahrens des Aufbringens des Rutheniummischoxids auf den Träger schließen z. B. ein Tränkverfahren und Ausfällungs-Aufbringungs-Verfahren ein. Das Rutheniummischoxid wird normalerweise durch Brennen bei 100 bis 500°C für etwa 30 Minuten bis 5 Stunden hergestellt. Beispiele der Brennatmosphäre schließen Stickstoff und Luft ein.

Wenn das Verhältnis von Ruthenium zu gering ist, ist die Aktivität manchmal vermindert. Andererseits wird, wenn das Verhältnis von Ruthenium zu hoch ist, der Preis des Katalysators manchmal hoch. Außerdem kann auch ein dritter Bestandteil zugegeben werden und Beispiele des dritten Bestandteils schließen eine Palladiumverbindung, Kupferverbindung, Chromverbindung, Vanadiumverbindung, Alkalimetallverbindung, Seltenerdverbindung, Manganverbindung und Erdalkalimetallverbindung ein. Die Menge des zugegebenen dritten Bestandteils beträgt normalerweise 0,1 bis 10 Gew.-%, bezogen auf das Gewicht des Rutheniummischoxids.

Die vorliegende Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von Chlor, umfassend die Oxidation von Chlorwasserstoff mit Sauerstoff in einer wäßrigen Phase unter Verwendung eines Rutheniumchloridkatalysators, eines Rutheniumchloridkatalysators und Titanchloridkatalysators, eines Rutheniumträgerkatalysators oder eines Rutheniumoxiddkatalysators. Das Reaktionssystem bei der Herstellung von Chlor ist nicht besonders beschränkt, aber ein Fließsystem ist bevorzugt und ein Flüssigphasenfließsystem stärker bevorzugt. Im Fall von Rutheniumchlorid wird ein Reaktionssystem mit homogener wäßriger Phase des Tanktyps verwendet. Im Fall eines festen Katalysators wird ein Reaktionssystem mit wäßriger Aufschlämmungsphase des Tanktyps verwendet. In beiden Fällen wird vorzugsweise ein Reaktionsdestillationssystem verwendet. Die Temperatur ist vorzugsweise eine Temperatur nahe des Siedepunkts der wäßrigen Salzsäurelösung und variiert mit dem Druck, beträgt aber normalerweise 90 bis 150°C. Ebenfalls ist der Reaktionsdruck nicht besonders beschränkt, beträgt aber vorzugsweise etwa Atmosphärendruck bis 10 Atm. Als Sauerstoffausgangssubstanz kann Luft wie sie ist oder auch reiner Sauerstoff verwendet werden. Vorzugsweise wird reiner Sauerstoff der kein Inertgas enthält, verwendet, da andere Bestandteile gleichzeitig entnommen werden, wenn Inertgas aus der Vorrichtung entnommen wird. Die theoretische Molmenge an Sauerstoff für Chlorwasserstoff beträgt  $1/4$  mol, aber Sauerstoff wird vorzugsweise in einer 0,1- bis 10fachen Menge der theoretischen Menge, stärker bevorzugt in einer 0,2- bis 5-fachen Menge der theoretischen Menge, zugeführt. Bei Verwendung von Rutheniumchlorid beträgt die Menge des verwendeten Katalysators normalerweise 1 bis 30 Gew.-%, bezogen auf die wäßrige Salzsäurelösung. Bei Verwendung des festen Katalysators beträgt die Menge des verwendeten Katalysators normalerweise 1 bis 20 Gew.-%, bezogen auf die wäßrige Salzsäurelösung.

Folgende Beispiele sind zur weiteren Veranschaulichung der vorliegenden Erfindung, aber nicht zur Einschränkung

des Bereichs davon aufzufassen.

### Beispiel 1

Ein Katalysator wurde mit folgendem Verfahren hergestellt. Ein im Handel erhältliches Rutheniumchloridhydrat ( $\text{RuCl}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ ) (1,66 g) wurde in wäßriger Salzsäurelösung (0,1 mol/l, 1580 ml) gelöst und das Gemisch über Nacht stehengelassen. Dann wurde ein Titanoxidpulver (Nr. 1, hergestellt von Catalyst & Chemicals Industries Co., Ltd.) (12,0 g) in der Lösung suspendiert und eine wäßrige Kaliumhydroxidlösung (0,1 mol/l) unter Rühren zugegeben, um den pH-Wert auf 4,5 einzustellen, wobei das Ruthenium auf Titanoxid ausgefällt-aufgebracht wurde. Die Menge der zugegebenen wäßrigen Kaliumhydroxidlösung betrug 2200 ml. Diese Suspension wurde unter Einstellen des pH-Werts auf 4,5 auf 60°C erhitzt und dann 5 Stunden gerührt. Die Menge des zugegebenen wäßrigen Kaliumhydroxids betrug 22 ml. Nach vollständigem Rühren wurde die Suspension auf Raumtemperatur luftgekühlt und über Nacht stehengelassen. Dann wurde der Überstand (3000 ml) entfernt und die verbliebene Suspension auf einem auf 130°C erhitzten Ölbad zur Trockne eingedampft, wobei ein grünlich graues Pulver erhalten wurde. Das grünlich graue Pulver wurde innerhalb 1 Stunde an Luft von Raumtemperatur auf 170°C erhitzt und 8 Stunden bei der gleichen Temperatur gebrannt. Dann wurde das Pulver an Luft innerhalb 1 Stunde von Raumtemperatur auf 375°C erhitzt und 8 Stunden genauso bei der gleichen Temperatur gebrannt. Nach Abkühlen wurde das erhaltene grünlich graue Pulver (14,3 g) mit Wasser (3,4 l) innerhalb eines Tages unter Verwendung eines Glasfilters gewaschen. Dann wurde das Pulver bei 60°C unter Verwendung eines Rotationsverdampfers vakuumgetrocknet, wobei 12,1 g eines grünlich grauen Pulvers erhalten wurden. Die Teilchengröße dieses Pulvers wurde durch Formen auf 12 bis 18,5 mesh eingestellt, wobei ein Rutheniumoxidkatalysator auf einem Titanoxidträger erhalten wurde. Wie vorstehend beschrieben wurden 36,0 g des gleichen Katalysators erhalten.

Der berechnete Wert des Gehalts an Rutheniumoxid war wie folgt

$$\text{RuO}_2/(\text{RuO}_2 + \text{TiO}_2) \times 100 = 6,0 \text{ Gew.-%}$$

Der berechnete Wert des Gehalts an Ruthenium war wie folgt

$$\text{Ru}/(\text{RuO}_2 + \text{TiO}_2) \times 100 = 4,6 \text{ Gew.-%}$$

Der so erhaltene Rutheniumoxidkatalysator auf einem Titanoxidträger (15,0 g) wurde in ein Quarzreaktionsrohr (Innendurchmesser: 26 mm) eingebracht. Chlorwasserstoffgas (41 ml/min) und Sauerstoffgas (18 ml/min) wurden unter Atmosphärendruck (in bezug auf 0°C, 1 Atm.) eingeleitet. Das Quarzreaktionsrohr wurde in einem elektrischen Ofen erhitzt, um die Innentemperatur (heißer Punkt) auf 325°C einzustellen. 11,2 Stunden nach Beginn der Reaktion wurde vom Gas am Reaktionsauslaß unter Durchleiten durch 30%ige Kaliumjodidlösung eine Probe genommen und dann die Menge an gebildetem Chlor und die Menge an nicht reagiertem Chlorwasserstoff jeweils durch jodometrische Titration und Neutralisationstiteration bestimmt. Die Umwandlung des Chlorwasserstoffs betrug 91,9%.

### Beispiel 2

Ein Katalysator wurde mit folgendem Verfahren hergestellt. Ein im Handel erhältliches Rutheniumchloridhydrat

( $\text{RuCl}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ ) (0,84 g) wurde in wäßriger Salzsäurelösung (0,1 mol/l, 790 ml) gelöst und das Gemisch über Nacht stehengelassen. Dann wurde ein Titanoxidpulver (Nr. 1, hergestellt von Catalyst & Chemicals Industries Co., Ltd.) (6,0 g) in der Lösung suspendiert und eine wäßrige Kaliumhydroxidlösung (0,1 mol/l) unter Rühren zugegeben, um den pH-Wert auf 4,5 einzustellen, wobei das Ruthenium auf Titanoxid ausgefällt-aufgebracht wurde. Die Menge der zugegebenen wäßrigen Kaliumhydroxidlösung betrug 980 ml. Diese Suspension wurde unter Einstellen des pH-Werts auf 4,5 auf 60°C erhitzt und dann 5 Stunden gerührt. Die Menge des zugegebenen wäßrigen Kaliumhydroxids betrug 5 ml. Nach vollständigem Rühren wurde die Suspension auf Raumtemperatur luftgekühlt und über Nacht stehengelassen. Dann wurde der Überstand (1100 ml) entfernt und die verbliebene Suspension auf einem auf 130°C erhitzten Ölbad zur Trockne eingedampft, wobei ein graues Pulver erhalten wurde. Das graue Pulver wurde an Luft innerhalb 1 Stunde von Raumtemperatur auf 180°C erhitzt und 8 Stunden bei der gleichen Temperatur gebrannt. Dann wurde das Pulver an Luft innerhalb 1 Stunde von Raumtemperatur auf 378°C erhitzt und 8 Stunden genauso bei der gleichen Temperatur gebrannt. Nach Abkühlen wurde das erhaltene schwärzlich grüne Pulver (8,09 g) mit Wasser (3,2 l) innerhalb eines Tages unter Verwendung eines Glasfilters gewaschen. Dann wurde das Pulver bei 60°C unter Verwendung eines Rotationsverdampfers vakuumgetrocknet, wobei 5,86 g eines schwärzlich grünen Pulvers erhalten wurden. Die Teilchengröße dieses Pulvers wurde durch Formen auf 12 bis 18,5 mesh eingestellt, wobei ein Rutheniumoxidkatalysator auf einem Titanoxidträger erhalten wurde.

Der berechnete Wert des Gehalts an Rutheniumoxid war wie folgt

$$\text{RuO}_2/(\text{RuO}_2 + \text{TiO}_2) \times 100 = 6,0 \text{ Gew.-%}$$

Der berechnete Wert des Gehalts an Ruthenium war wie folgt

$$\text{Ru}/(\text{RuO}_2 + \text{TiO}_2) \times 100 = 4,6 \text{ Gew.-%}$$

Der Katalysator wurde durch Röntgenstreuung und XPS untersucht. Als Ergebnis wurde festgestellt, daß der auf den Träger aufgebrachte Rutheniumoxid ist.

Der Katalysator wurde mit folgendem Transmissions-elektronenmikroskop unter folgenden Bedingungen gemessen. Als Ergebnis war die Teilchengröße von Rutheniumoxid auf dem Träger wie folgt.

Vorrichtung: H-9000 NAR-Typ, hergestellt von Hitachi Corp.

Beschleunigungsspannung: 300 kV

Beobachtungsvergrößerung: 300000

Photovergrößerung: 1500000

Probenentnahme: Dispergiert auf Cu-Sieb mit Mikrogitter.

Die Identifikation von  $\text{RuO}_2$  wurde durch Messen des Gitterabstands des hochaufgelösten Bilds entschieden, da der Gitterabstand d bei  $\text{RuO}_2$  (110) 0,318 nm beträgt. Die Teilchengröße von einundsechzig  $\text{RuO}_2$ -Teilchen wurde gemessen. Als Ergebnis betrug die Teilchengröße von  $\text{RuO}_2$  0,8 bis 7,2 nm und der mittlere Durchmesser von  $\text{RuO}_2$  2,73 nm.

Der Katalysator wurde durch Mischen des so erhaltenen Rutheniumoxidkatalysators auf einem Titanoxidträger (2,50 g) mit einem Titanoxidträger (5 g) verdünnt, dessen Teilchengröße auf 12 bis 18,5 mesh eingestellt war und dann in ein Quarzreaktionsrohr (Innendurchmesser: 12 mm) einge-

bracht. Ein Chlorwasserstoffgas (200 ml/min) und Sauerstoffgas (200 ml/min) wurden jeweils unter Atmosphärendruck (in bezug auf 0°C, 1 Atm) zugeführt. Das Quarzreaktionsrohr wurde in einem elektrischen Ofen erhitzt, um die Innentemperatur (heißer Punkt) auf 300°C einzustellen. 1,4 Stunden nach Beginn der Reaktion wurden vom Gas am Reaktionsauslaß unter Durchleiten durch eine wäßrige 30 %ige Kaliumjodidlösung Proben entnommen und dann die Menge an gebildetem Chlor bzw. die Menge des nicht reagierten Chlorwasserstoffs durch jodometrische Titration und Neutralisationstiteration bestimmt.

Die mit folgender Gleichung bestimmte Bildungsaktivität an Chlor pro Einheitsgewicht des Katalysators betrug  $4,90 \times 10^{-4}$  mol/min · g-Katalysator.

Chlorbildungsaktivität pro Einheitsgewicht des Katalysators (mol/min · g-Katalysator) = Menge an am Auslaß gebildetem Chlor (mol/min)/Gewicht des Katalysators (g)

#### Beispiel 3

Ein Katalysator wurde mit folgendem Verfahren hergestellt. Ein kugelförmiger (1 bis 2 mm Durchmesser) 5 Gew.-%iger Rutheniummetallkatalysator auf einem Titanoxidträger (50,02 g, hergestellt von N.E. Chemcat Co.) wurde mit einer hergestellten wäßrigen Kaliumchloridlösung (2 mol/l, mit einem Gravimeter gemessene spezifische Dichte: 1,09) getränkt, bis Wasser aus der Oberfläche des Katalysators sickerte und dann 10 Minuten bis 1 Stunde an Luft bei 60°C getrocknet. Das Verfahren wurde dreimal wiederholt. Die Tränkmenge der wäßrigen Kaliumchloridlösung betrug beim ersten Mal 21,5 g, 17,5 g beim zweiten Mal bzw. 5,7 g beim dritten Mal und die Gesamtmenge 44,6 g. Der berechnete Wert des Molverhältnisses von Kaliumchlorid zu Ruthenium betrug 3,4. Dann wurde der Katalysator 4 Stunden an Luft bei 60°C getrocknet, an Luft innerhalb etwa 1 Stunde von Raumtemperatur auf 350°C erhitzt und 3 Stunden bei der gleichen Temperatur gebrannt, wobei ein kugelförmiger Feststoff erhalten wurde. Hochreines Wasser (1 l) wurde zum entstandenen Feststoff gegeben und nach 1 Minute Rühren bei Raumtemperatur wurde der Katalysator filtriert. Nach zehnmalem Wiederholen dieses Verfahrens wurde der Feststoff 4 Stunden an Luft bei 60°C getrocknet, wobei 49,85 g eines kugelförmigen bläulich schwarzen Katalysators erhalten wurden. Dieser Feststoff wurde gemahlen, um die Teilchengröße auf 12 bis 18,5 mesh einzustellen, wobei ein Rutheniumoxiddkatalysator auf Titanoxid aufgebracht wurde.

Der berechnete Wert des Gehalts an Rutheniumoxid betrug 6,5 Gew.-%. Der berechnete Wert des Gehalts an Ruthenium betrug 4,9 Gew.-%.

Dieser Katalysator wurde durch Röntgenstreuung untersucht. Als Ergebnis wurde festgestellt, daß der auf den Träger aufgebrachte Rutheniumoxid ist. Der Katalysator wurde mit dem in Beispiel 2 verwendeten Transmissionselektronenmikroskop unter den gleichen Bedingungen untersucht. Rutheniumoxid auf dem Träger wurde wie in Beispiel 2 beschrieben identifiziert und die Teilchengröße des Rutheniumoxids wurde gemessen. Die Teilchengröße von sieben- und sechzig RuO<sub>2</sub>-Teilchen wurde gemessen. Als Ergebnis betrug die Teilchengröße von RuO<sub>2</sub> 0,8 bis 6,0 nm und der mittlere Durchmesser von RuO<sub>2</sub> 1,79 nm.

Der so erhaltene Rutheniumoxiddkatalysator auf dem Titanoxidträger (2,5 g) wurde in ein Reaktionsrohr wie in Beispiel 2 beschrieben eingebracht. Wie in Beispiel 2 beschrieben, außer daß Chlorwasserstoffgas (202 ml/min und Sauerstoffgas (213 ml/min) durchgeleitet wurden und die Innentemperatur auf 300°C eingestellt wurde, wurde die Reaktion durchgeführt. 1,3 Stunden nach Beginn der Reaktion betrug

die Bildungsaktivität an Chlor pro Einheitsgewicht des Katalysators  $5,34 \times 10^{-4}$  mol/min · g-Katalysator.

#### Beispiel 4

Ein Katalysator wurde mit folgendem Verfahren hergestellt. Ein im Handel erhältliches Rutheniumchloridhydrat (RuCl<sub>3</sub> · nH<sub>2</sub>O) (0,85 g) wurde in einer wäßrigen Salzsäurelösung (0,1 mol/l, 790 ml) gelöst und das Gemisch über Nacht stengelassen. Dann wurde ein Siliciumdioxidpulver (AEROSIL-300, hergestellt von Nippon Aerosil Co., Ltd.) (6,00 g) in der Lösung suspendiert und eine wäßrige Kaliumhydroxidlösung (0,1 mol/l) zugegeben und eine wäßrige Salzsäurelösung (0,1 mol/l) unter Rühren zugegeben, um den pH-Wert auf 4,5 einzustellen und dabei das Ruthenium auf dem Siliciumdioxid auszufallen-aufzubringen. Die Menge der zugegebenen wäßrigen Kaliumhydroxidlösung betrug 1000 ml und die Menge der zugegebenen wäßrigen Salzsäure betrug 0,5 ml. Diese Suspension wurde unter Einstellen des pH-Werts auf 4,5 auf 60°C erhitzt und dann 5 Stunden gerührt. Die Menge der zugegebenen wäßrigen Kaliumhydroxidlösung betrug 2 ml. Nach vollständigem Rühren wurde die Suspension auf Raumtemperatur luftgekühlt und über Nacht stengelassen. Dann wurde der Überstand (1200 ml) entfernt und die verbliebene Suspension zur Trockne auf einem auf 130°C erhitzten Ölbad eingedampft, wobei ein schwarzes Pulver erhalten wurde. Das schwarze Pulver wurde an Luft innerhalb 1 Stunde von Raumtemperatur auf 170°C erhitzt und 8 Stunden bei der gleichen Temperatur gebrannt. Dann wurde das Pulver an Luft innerhalb 1 Stunde von Raumtemperatur auf 375°C erhitzt und 8 Stunden genauso bei der gleichen Temperatur gebrannt. Nach Abkühlen wurde das erhaltene schwarze Pulver (7,27 g) mit Wasser (3,4 l) innerhalb 4 Stunden unter Verwendung eines Glasfilters gewaschen. Dann wurde das Pulver bei 60°C unter Verwendung eines Rotationsverdampfers vakuumgetrocknet, wobei 5,71 g eines schwarzen Pulvers erhalten wurden. Die Teilchengröße des Pulvers wurde durch Formen auf 12 bis 18,5 mesh eingestellt, wobei ein Rutheniumoxiddkatalysator auf einem Siliciumdioxidträger erhalten wurde. Der berechnete Wert des Gehalts an Rutheniumoxid betrug 6,1 Gew.-%. Der berechnete Wert des Gehalts an Ruthenium betrug 4,7 Gew.-%.

Der Katalysator wurde durch Mischen des so erhaltenen Rutheniumoxiddkatalysators auf dem Siliciumdioxidträger (2,50 g) mit einem Titanoxidträger (5 g), dessen Teilchengröße auf 12 bis 18,5 mesh eingestellt war, verdünnt und dann in ein Quarzreaktionsrohr (Innendurchmesser: 12 mm) eingebracht. Wie in Beispiel 2 beschrieben, außer Einleiten des Chlorwasserstoffgases (200 ml/min) und Sauerstoffgases (200 ml/min) und Einstellen der Innentemperatur auf 300°C wurde die Reaktion durchgeführt. 1,6 Stunden nach Beginn der Reaktion betrug die Bildungsaktivität an Chlor pro Einheitsgewicht des Katalysators  $3,36 \times 10^{-4}$  mol/min · g-Katalysator.

#### Beispiel 5

Ein Katalysator wurde mit folgendem Verfahren hergestellt. Ein im Handel erhältliches Rutheniumchloridhydrat (RuCl<sub>3</sub> · nH<sub>2</sub>O) (0,85 g) wurde in einer wäßrigen Salzsäurelösung (0,1 mol/l, 790 ml) gelöst und das Gemisch über Nacht stengelassen. Dann wurde ein Aluminiumoxidpulver (hergestellt durch Mahlen von NKHD, hergestellt von Sumitomo Chemical Co., Ltd.) (6,00 g) in der Lösung suspendiert und eine wäßrige Kaliumhydroxidlösung (0,1 mol/l) unter Rühren zugegeben, um den pH-Wert auf 4,5 einzustellen und dabei das Ruthenium auf Aluminiumoxid

auszufällen-aufzubringen. Die Menge der zugegebenen wäßrigen Kaliumhydroxidlösung betrug 855 ml. Diese Suspension wurde unter Einstellen des pH-Werts auf 4,5 auf 60°C erhitzt und dann 5 Stunden gerührt. Die Menge der zugegebenen wäßrigen Kaliumhydroxidlösung betrug 10 ml. Nach vollständigem Rühren wurde die Suspension auf Raumtemperatur luftgekühlt und über Nacht stehengelassen. Dann wurde der Überstand (1200 ml) entfernt und die verbliebene Suspension auf einem auf 130°C erhitzten Ölbad zur Trockne eingedampft, wobei ein schwarzes Pulver erhalten wurde. Das schwarze Pulver wurde innerhalb 1 Stunde an Luft von Raumtemperatur auf 170°C erhitzt und bei der gleichen Temperatur 8 Stunden gebrannt. Dann wurde das Pulver innerhalb 1 Stunde von Raumtemperatur auf 375°C erhitzt und bei der gleichen Temperatur 8 Stunden genauso gebrannt. Nach Abkühlen wurde das erhaltene schwärzlich grüne Pulver (6,32 g) innerhalb 4 Stunden unter Verwendung eines Glasfilters mit Wasser (3,4 l) gewaschen. Dann wurde das Pulver bei 60°C unter Verwendung eines Rotationsverdampfers vakuumgetrocknet, wobei 5,71 g eines schwärzlich grünen Pulvers erhalten wurden. Die Teilchengröße dieses Pulvers wurde durch Formen auf 12 bis 18,5 mesh eingestellt, wobei ein Rutheniumoxiddkatalysator auf einem Aluminiumoxidträger erhalten wurde. Der berechnete Wert des Gehalts an Rutheniumoxid betrug 6,1 Gew.-%. Der berechnete Wert des Gehalts an Ruthenium betrug 4,7 Gew.-%.

Der so erhaltene Rutheniumoxiddkatalysator auf dem Aluminiumoxidträger (2,50 g) wurde wie in Beispiel 2 beschrieben in ein Quarzreaktionsrohr eingebracht. Mit der gleichen Reaktionsdurchführung wie in Beispiel 2 beschrieben, außer daß die Innentemperatur auf 300°C eingestellt wurde, wurde die Reaktion durchgeführt. 1,3 Stunden nach Beginn der Reaktion betrug die Bildungsaktivität an Chlor pro Einheitsgewicht des Katalysators  $2,74 \times 10^{-4}$  mol/min · g-Katalysator.

#### Beispiel 6

Ein Katalysator wurde mit folgendem Verfahren hergestellt. Ein im Handel erhältlichches Rutheniumchloridhydrat ( $\text{RuCl}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ ) (0,85 g) wurde in wäßriger Salzsäurelösung (0,1 mol/l, 790 ml) gelöst und das Gemisch über Nacht stehengelassen. Dann wurde ein Zirkoniumoxidpulver (hergestellt durch Mahlen von E-26H1, hergestellt von Nikki Chemical Co., Ltd.) (6,01 g) in der Lösung suspendiert und eine wäßrige Kaliumhydroxidlösung (0,1 mol/l) unter Rühren zugegeben, um den pH-Wert auf 4,5 einzustellen und dabei das Ruthenium auf dem Zirkoniumoxid auszufällen-aufzubringen. Die Menge der zugegebenen wäßrigen Kaliumhydroxidlösung betrug 460 ml. Die Suspension wurde unter Einstellen des pH-Werts auf 4,5 auf 60°C erhitzt und dann 5 Stunden gerührt. Die Menge der zugegebenen wäßrigen Kaliumhydroxidlösung betrug 11,5 ml. Nach vollständigem Rühren wurde die Suspension auf Raumtemperatur luftgekühlt und über Nacht stehengelassen. Dann wurde der Überstand (1200 ml) entfernt und die verbliebene Suspension auf einem auf 130°C erhitzten Ölbad zur Trockne eingedampft, wobei ein schwarzes Pulver erhalten wurde. Das schwarze Pulver wurde innerhalb 1 Stunde an Luft von Raumtemperatur auf 170°C erhitzt und 8 Stunden bei der gleichen Temperatur gebrannt. Dann wurde das Pulver innerhalb 1 Stunde von Raumtemperatur auf 375°C erhitzt und bei der gleichen Temperatur genauso 8 Stunden gebrannt. Nach Abkühlen wurde das erhaltene schwärzlich grüne Pulver (6,9 g) innerhalb 4 Stunden unter Verwendung eines Glasfilters mit Wasser (3,4 l) gewaschen. Dann wurde das Pulver unter Verwendung eines Rotationsverdampfers bei 60°C vakuumgetrock-

net, wobei 5,83 g eines schwärzlich grünen Pulvers erhalten wurden. Die Teilchengröße des Pulvers wurde durch Formen auf 12 bis 18,5 mesh eingestellt, wobei ein Rutheniumoxiddkatalysator auf einem Zirkoniumoxidträger erhalten wurde. Der berechnete Wert des Gehalts an Rutheniumoxid betrug 6,1 Gew.-%. Der berechnete Wert des Gehalts an Ruthenium betrug 4,7 Gew.-%.

Der so erhaltene Rutheniumoxiddkatalysator auf dem Zirkoniumoxidträger (2,50 g) wurde wie in Beispiel 2 beschrieben in ein Reaktionsrohr eingebracht. Mit der gleichen Reaktionsdurchführung wie in Beispiel 2 beschrieben, außer daß die Innentemperatur auf 300°C eingestellt wurde, wurde die Reaktion durchgeführt. 1,5 Stunden nach Beginn der Reaktion betrug die Bildungsaktivität an Chlor pro Einheitsgewicht des Katalysators  $2,93 \times 10^{-4}$  mol/min · g-Katalysator.

#### Beispiel 7

Ein Katalysator wurde mit folgendem Verfahren hergestellt. Ein im Handel erhältlichches Rutheniumchloridhydrat ( $\text{RuCl}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ ) (0,37 g) wurde in einer wäßrigen Salzsäurelösung (2 mol/l, 457 ml) gelöst und das Gemisch 1 Stunde stehengelassen. Dann wurde ein Titanoxidpulver (Nr. 1, hergestellt von Catalyst & Chemicals Industries Co., Ltd.) (34,7 g) in der Lösung suspendiert und eine wäßrige Kaliumhydroxidlösung (2 mol/l) unter Rühren zugegeben, um den pH-Wert auf 4,5 einzustellen und dabei das Ruthenium auf Titanoxid auszufällen-aufzubringen. Die Menge der zugegebenen wäßrigen Kaliumhydroxidlösung betrug 604 g. Die Suspension wurde unter Einstellen des pH-Werts auf 4,5 auf 60°C erhitzt und dann 3 Stunden gerührt. Die Menge der zugegebenen wäßrigen Salzsäurelösung (2 mol/l) betrug 1 g. Nach vollständigem Rühren wurde die Suspension luftgekühlt und der Niederschlag filtriert. Der filtrierte Niederschlag wurde bei 60°C getrocknet, wobei ein gelbes Pulver erhalten wurde. Das gelbe Pulver wurde an Luft innerhalb 1 Stunde von Raumtemperatur auf 170°C erhitzt und 8 Stunden bei der gleichen Temperatur gebrannt. Dann wurde das Pulver an Luft innerhalb 1 Stunde von Raumtemperatur auf 375°C erhitzt und 8 Stunden bei der gleichen Temperatur genauso gebrannt. Nach Abkühlen wurde ein graues Pulver erhalten. Das erhaltene Pulver wurde innerhalb 7 Stunden unter Verwendung eines Glasfilters mit Wasser (3,5 l) gewaschen. Dann wurde das Pulver 4 Stunden bei 60°C getrocknet, wobei 33,5 g eines grauen Pulvers erhalten wurden. Die Teilchengröße dieses Pulvers wurde durch Formen auf 12 bis 18,5 mesh eingestellt, wobei ein Rutheniumoxiddkatalysator auf einem Titanoxidträger erhalten wurde.

Der berechnete Wert des Gehalts an Rutheniumoxid betrug 0,50 Gew.-%. Der berechnete Wert des Gehalts an Ruthenium betrug 0,38 Gew.-%.

Der so erhaltene Rutheniumoxiddkatalysator auf dem Titanoxidträger (2,5 g) wurde in ein Reaktionsrohr wie in Beispiel 2 beschrieben eingebracht. Mit der gleichen Reaktionsdurchführung wie in Beispiel 2 beschrieben, außer daß die Innentemperatur auf 300°C eingestellt wurde und Chlorwasserstoffgas (192 ml/min) und Sauerstoffgas (184 ml/min) eingeleitet wurden, wurde die Reaktion durchgeführt. 2 Stunden nach Beginn der Reaktion betrug die Bildungsaktivität an Chlor pro Einheitsgewicht des Katalysators  $0,35 \times 10^{-4}$  mol/min · g-Katalysator.

#### Beispiel 8

Ein Katalysator wurde mit folgendem Verfahren hergestellt. Ein im Handel erhältlichches Rutheniumchloridhydrat ( $\text{RuCl}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ ) (0,74 g) wurde in einer wäßrigen Salzsäure-

lösung (2 mol/l, 457 ml) gelöst und das Gemisch 30 Minuten stehengelassen. Dann wurde ein Titanoxidpulver (Nr. 1, hergestellt von Catalyst & Chemicals Industries Co., Ltd.) (34,7 g) in der Lösung suspendiert und eine wäßrige Kaliumhydroxidlösung (2 mol/l) unter Rühren zugegeben, um den pH-Wert auf 4,5 einzustellen und dabei das Ruthenium auf Titanoxid auszufällen-aufzubringen. Die Menge der zugegebenen wäßrigen Kaliumhydroxidlösung betrug 463 ml. Die Suspension wurde unter Einstellen des pH-Werts auf 4,5 auf 60°C erhitzt und dann 3 Stunden gerührt. Die Menge des zugegebenen Kaliumhydroxids betrug 0,5 ml. Nach vollständigem Rühren wurde die Suspension luftgekühlt und der Niederschlag filtriert. Der filtrierte Niederschlag wurde bei 60°C getrocknet, wobei ein Pulver erhalten wurde. Das Pulver wurde an Luft innerhalb 1 Stunde von Raumtemperatur auf 170°C erhitzt und 8 Stunden bei der gleichen Temperatur gebrannt. Dann wurde das Pulver an Luft innerhalb 1 Stunde von Raumtemperatur auf 375°C erhitzt und 8 Stunden bei der gleichen Temperatur genauso gebrannt. Nach Abkühlen wurde ein graues Pulver erhalten. Das erhaltene Pulver wurde innerhalb 3 Stunden unter Verwendung eines Glasfilters mit Wasser (3 l) gewaschen. Dann wurde das Pulver 4 Stunden bei 60°C getrocknet, wobei 33,6 g eines grauen Pulvers erhalten wurden. Die Teilchengröße dieses Pulvers wurde durch Formen auf 12 bis 18,5 mesh eingestellt, wobei ein Rutheniumoxidkatalysator auf einem Titanoxidträger erhalten wurde.

Der berechnete Wert des Gehalts an Rutheniumoxid betrug 1,0 Gew.-%. Der berechnete Wert des Gehalts an Ruthenium betrug 0,75 Gew.-%.

Der so erhaltene Rutheniumoxidkatalysator auf dem Titanoxidträger (2,5 g) wurde in ein Reaktionsrohr wie in Beispiel 2 beschrieben eingebracht. Mit der gleichen Reaktionsdurchführung wie in Beispiel 2 beschrieben, außer daß die Innentemperatur auf 300°C eingestellt wurde und Chlorwasserstoffgas (192 ml/min) und Sauerstoffgas (184 ml/min) eingeleitet wurden, wurde die Reaktion durchgeführt. 2 Stunden nach Beginn der Reaktion betrug die Bildungsaktivität an Chlor pro Einheitsgewicht des Katalysators  $0,85 \times 10^{-4}$  mol/min g-Katalysator.

#### Beispiel 9

Ein Katalysator wurde mit folgendem Verfahren hergestellt. Ein im Handel erhältliches Rutheniumchloridhydrat ( $\text{RuCl}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ ) (4,23 g) wurde in einer wäßrigen Salzsäurelösung (2 mol/l, 228 ml) gelöst und das Gemisch 30 Minuten stehengelassen. Dann wurde ein Titanoxidpulver (Nr. 1, hergestellt von Catalyst & Chemicals Industries Co., Ltd.) (30,0 g) in der Lösung suspendiert und eine wäßrige Kaliumhydroxidlösung (2 mol/l) unter Rühren zugegeben, um den pH-Wert auf 4,5 einzustellen und dabei das Ruthenium auf Titanoxid auszufällen-aufzubringen. Die Menge der zugegebenen wäßrigen Kaliumhydroxidlösung (2 mol/l) betrug 206 ml. Die Suspension wurde unter Einstellen des pH-Werts auf 4,5 auf 60°C erhitzt und dann 5 Stunden gerührt. Die Menge der zugegebenen wäßrigen Kaliumhydroxidlösung (0,1 mol/l) betrug 125 ml. Eine wäßrige Kaliumhydroxidlösung (0,1 mol/l, 102 ml) wurde zugegeben, um den pH-Wert auf 7,0 einzustellen. Nach vollständigem Rühren wurde die Suspension auf Raumtemperatur luftgekühlt und der Niederschlag filtriert. Der filtrierte Niederschlag wurde 8 Stunden bei 60°C getrocknet, wobei 33,4 g eines grünlich grauen Pulvers erhalten wurden. Ein Teil (6,67 g) wurde von diesem grünlich grauen Pulver genommen, innerhalb 1 Stunde an Luft von Raumtemperatur bis 170°C erhitzt und 8 Stunden bei der gleichen Temperatur gebrannt. Dann wurde es innerhalb 1 Stunde von Raumtemperatur auf

375°C erhitzt und 8 Stunden bei der gleichen Temperatur genauso gebrannt. Nach Abkühlen wurde ein grünlich graues Pulver erhalten. Das erhaltene Pulver wurde innerhalb 3 Stunden unter Verwendung eines Glasfilters mit Wasser (3 l) gewaschen. Dann wurde das Pulver bei 60°C unter Verwendung eines Rotationsverdampfers vakuumgetrocknet, wobei 6,01 g eines schwarzen Pulvers erhalten wurden. Die Teilchengröße dieses Pulvers wurde durch Formen auf 12 bis 18,5 mesh eingestellt, wobei ein Rutheniumoxidkatalysator auf einem Titanoxidträger erhalten wurde.

Der berechnete Wert des Gehalts an Rutheniumoxid betrug 6,2 Gew.-%. Der berechnete Wert des Gehalts an Ruthenium betrug 4,7 Gew.-%.

Der so erhaltene Rutheniumoxidkatalysator auf dem Titanoxidträger (2,50 g) wurde in ein Quarzreaktionsrohr wie in Beispiel 2 beschrieben eingebracht. Mit der gleichen Reaktionsdurchführung wie in Beispiel 2 beschrieben, außer daß die Innentemperatur auf 301°C eingestellt wurde und Chlorwasserstoffgas (190 ml/min) eingeleitet wurde, wurde die Reaktion durchgeführt. 2,1 Stunden nach Beginn der Reaktion betrug die Bildungsaktivität an Chlor pro Einheitsgewicht des Katalysators  $4,90 \times 10^{-4}$  mol/min g-Katalysator.

#### Beispiel 10

Ein Katalysator wurde mit folgendem Verfahren hergestellt. Ein im Handel erhältliches Rutheniumchloridhydrat ( $\text{RuCl}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ ) (13,0 g) wurde in einer wäßrigen Salzsäurelösung (2 mol/l, 606 ml) gelöst und das Gemisch 30 Minuten stehengelassen. Dann wurde ein Titanoxidpulver (Nr. 1, hergestellt von Catalyst & Chemicals Industries Co., Ltd.) (34,7 g) in der Lösung suspendiert und eine wäßrige Kaliumhydroxidlösung (2 mol/l) unter Rühren zugegeben, um den pH-Wert auf 4,5 einzustellen und dabei das Ruthenium auf Titanoxid auszufällen-aufzubringen. Die Menge der zugegebenen wäßrigen Kaliumhydroxidlösung betrug 675 ml. Die Suspension wurde unter Einstellen des pH-Werts auf 4,5 auf 60°C erhitzt und dann 3 Stunden gerührt. Die Menge des zugegebenen Kaliumhydroxids betrug 3 ml. Nach vollständigem Rühren wurde die Suspension luftgekühlt und der Niederschlag filtriert. Der filtrierte Niederschlag wurde bei 60°C getrocknet, wobei ein grünlich graues Pulver erhalten wurde. Das grünlich graue Pulver wurde innerhalb 1 Stunde an Luft von Raumtemperatur bis 170°C erhitzt und 8 Stunden bei der gleichen Temperatur gebrannt. Dann wurde das Pulver innerhalb 1 Stunde von Raumtemperatur auf 375°C erhitzt und 8 Stunden bei der gleichen Temperatur genauso gebrannt. Nach Abkühlen wurden 44,0 g eines grünlich grauen Pulvers erhalten. Ein Teil (8,0 g) wurde vom Pulver erhalten und innerhalb 3 Stunden unter Verwendung eines Glasfilters mit Wasser (3 l) gewaschen. Dann wurde das Pulver bei 60°C 8 Stunden getrocknet, wobei 6,8 g eines grünlich grauen Pulvers erhalten wurden. Die Teilchengröße dieses Pulvers wurde durch Formen auf 12 bis 18,5 mesh eingestellt, wobei ein Rutheniumoxidkatalysator auf einem Titanoxidträger erhalten wurde.

Der berechnete Wert des Gehalts an Rutheniumoxid betrug 14,9 Gew.-%. Der berechnete Wert des Gehalts an Ruthenium betrug 11,3 Gew.-%.

Der so erhaltene Rutheniumoxidkatalysator auf dem Titanoxidträger (2,50 g) wurde in ein Quarzreaktionsrohr wie in Beispiel 2 beschrieben eingebracht. Mit der gleichen Reaktionsdurchführung wie in Beispiel 2 beschrieben, außer daß die Innentemperatur auf 300°C eingestellt wurde und Chlorwasserstoffgas (190 ml/min) eingeleitet wurde, wurde die Reaktion durchgeführt. 2,0 Stunden nach Beginn der Reaktion betrug die Bildungsaktivität an Chlor pro Einheits-

gewicht des Katalysators  $6,1 \times 10^{-4}$  mol/min · g-Katalysator.

#### Beispiel 11

Ein Katalysator wurde mit folgendem Verfahren hergestellt. Ein im Handel erhältliches Rutheniumchloridhydrat ( $\text{RuCl}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ ) (18,4 g) wurde in einer wäßrigen Salzsäurelösung (2 mol/l, 861 ml) gelöst und das Gemisch 30 Minuten stehengelassen. Dann wurde ein Titanoxidpulver (Nr. 1, hergestellt von Catalyst & Chemicals Industries Co., Ltd.) (34,7 g) in der Lösung suspendiert und eine wäßrige Kaliumhydroxidlösung (2 mol/l) unter Rühren zugegeben, um den pH-Wert auf 4,5 einzustellen und dabei das Ruthenium auf Titanoxid auszufällen-aufzubringen. Die Menge der zugegebenen wäßrigen Kaliumhydroxidlösung betrug 990 ml. Die Suspension wurde unter Einstellen des pH-Werts auf 4,5 auf 60°C erhitzt und dann 3 Stunden gerührt. Die Menge des zugegebenen Kaliumhydroxids betrug 7 ml. Nach voll ständigem Rühren wurde die Suspension auf Raumtemperatur luftgekühlt und der Niederschlag filtriert. Der filtrierte Niederschlag wurde bei 60°C getrocknet, wobei ein grünlich graues Pulver erhalten wurde. Das grünlich graue Pulver wurde innerhalb 1 Stunde an Luft von Raumtemperatur bis 170°C erhitzt und 8 Stunden bei der gleichen Temperatur gebrannt. Dann wurde das Pulver innerhalb 1 Stunde von Raumtemperatur auf 375°C erhitzt und 8 Stunden bei der gleichen Temperatur genauso gebrannt. Nach Abkühlen wurden 47,2 g eines grünlich grauen Pulvers erhalten. Ein Teil (8,2 g) wurde von dem grünlich grauen Pulver erhalten und innerhalb 3 Stunden unter Verwendung eines Glasfilters mit Wasser (3 l) gewaschen. Dann wurde das Pulver bei 60°C 8 Stunden getrocknet, wobei 6,8 g eines grünlich grauen Pulvers erhalten wurden. Die Teilchengröße dieses Pulvers wurde durch Formen auf 12 bis 18,5 mesh eingestellt, wobei ein Rutheniumoxiddkatalysator auf einem Titanoxidträger erhalten wurde.

Der berechnete Wert des Gehalts an Rutheniumoxid betrug 19,9 Gew.-%. Der berechnete Wert des Gehalts an Ruthenium betrug 15,0 Gew.-%.

Der so erhaltene Rutheniumoxiddkatalysator auf dem Titanoxidträger (2,50 g) wurde in ein Quarzreaktionsrohr wie in Beispiel 2 beschrieben eingebracht. Mit der gleichen Reaktionsdurchführung wie in Beispiel 2 beschrieben, außer daß die Innentemperatur auf 300°C eingestellt wurde und Chlorwasserstoffgas (190 ml/min) eingeleitet wurde, wurde die Reaktion durchgeführt. 1,9 Stunden nach Beginn der Reaktion betrug die Bildungsaktivität an Chlor pro Einheitsgewicht des Katalysators  $7,1 \times 10^{-4}$  mol/min · g-Katalysator.

#### Beispiel 12

Ein Katalysator wurde mit folgendem Verfahren hergestellt. Ein kugelförmiger (1 bis 2 mm Durchmesser) 5 Gew.-%iger Rutheniummetallkatalysator auf Titanoxidträger (hergestellt von N.E. Chemcat Co.) wurde an Luft innerhalb etwa 1 Stunde von Raumtemperatur auf 350°C erhitzt und 3 Stunden bei der gleichen Temperatur gebrannt, wobei 5,08 g eines kugelförmigen bläulich schwarzen Feststoffs erhalten wurden. Der erhaltene Feststoff wurde gemahlen, um die Teilchengröße auf 12 bis 18,5 mesh einzustellen, wobei ein Katalysator erhalten wurde, in dem ein Rutheniummetallkatalysator auf einem Titanoxidträger oxidiert ist. Der entstandene Katalysator wurde durch Röntgenstreuung und XPS (Röntgen-Photoelektronen-Spektroskopie) analysiert. Als Ergebnis wurde das Vorhandensein von Rutheniumoxidteilchen bestätigt, aber kein Rutheniummetall wurde

durch Röntgenstreuung nachgewiesen. Das Vorhandensein von Rutheniumoxid wurde durch XPS bestätigt, aber kein Rutheniummetall wurde nachgewiesen.

Der berechnete Wert des Gehalts an Rutheniumoxid betrug 6,5 Gew.-%. Der berechnete Wert des Gehalts an Ruthenium betrug 4,9 Gew.-%.

Der Katalysator wurde durch ausreichendes Mischen des so erhaltenen Rutheniumoxiddkatalysators auf dem Titanoxidträger (2,5 g) mit einem Titanoxidträger (5 g) verdünnt, dessen Teilchengröße auf 12 bis 18,5 mesh eingestellt war, und dann in ein Quarzreaktionsrohr (Innendurchmesser: 12 mm) eingebracht. Mit der gleichen Reaktionsdurchführung wie in Beispiel 2 beschrieben, außer daß Chlorwasserstoffgas (190 ml/min) und Sauerstoffgas (200 ml/min) eingeleitet wurden und die Innentemperatur auf 300°C eingestellt wurde, wurde die Reaktion durchgeführt. 2,3 Stunden nach Beginn der Reaktion betrug die Bildungsaktivität an Chlor pro Einheitsgewicht des Katalysators  $3,59 \times 10^{-4}$  mol/min · g-Katalysator.

#### Beispiel 13

Ein Katalysator wurde mit folgendem Verfahren hergestellt. Im Handel erhältliches Tetraethylorthosilicat (41,9 g) wurde in Ethanol (93 ml) gelöst und Titanetraaisopropoxid (56,7 g) unter Rühren bei Raumtemperatur in die Lösung gegossen und die Lösung 1 Stunde bei Raumtemperatur gerührt. Dann wurde eine Lösung, die durch ausreichendes Mischen einer wäßrigen Essigsäurelösung (0,01 mol/l), hergestellt durch Lösen von Essigsäure (0,14 g) in hochreinem Wasser (233 ml), mit Ethanol (93 ml) erhalten wurde, zur vorstehenden Lösung getropft. Während die Wasserlösung zuge tropft wurde, bildete sich ein weißer Niederschlag. Nach vollständigem Zutropfen wurde die Lösung 1 Stunde bei Raumtemperatur gerührt. Dann wurde die Lösung unter Rühren erhitzt und auf einem Ölbad bei 110°C für 1 Stunde unter Rückfluß erhitzt. Die Temperatur der Lösung zu diesem Zeitpunkt betrug 80°C. Die Lösung wurde luftgekühlt, mit einem Glasfilter filtriert, mit hochreinem Wasser (500 ml) gewaschen und dann wieder filtriert. Nachdem dieses Verfahren zweimal wiederholt worden war, wurde die entstandene Masse 1 Stunde an Luft bei 60°C getrocknet, für 1 Stunde von Raumtemperatur auf 550°C erhitzt und dann 3 Stunden bei der gleichen Temperatur gebrannt, wobei 19,8 g eines weißen Feststoffs erhalten wurden. Der erhaltene Feststoff wurde gemahlen, wobei ein Titandioxid-Siliciumdioxid-Pulver erhalten wurde.

Das erhaltene Titandioxid-Siliciumdioxid-Pulver (12,0 g) wurde mit einer Lösung getränkt, die durch Lösen eines im Handel erhältlichen Rutheniumchloridhydrats ( $\text{RuCl}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ , Gehalt an Ru: 35,5%) (1,69 g) in Wasser (2,5 g) hergestellt wurde, gefolgt von 1 Stunde Trocknen an Luft bei 60°C, um Rutheniumchlorid auf den Träger aufzubringen. Das auf den Träger aufgebrachte wurde unter einem Strom aus Wasserstoff (50 ml/min) und Stickstoff (100 ml/min) innerhalb 1 Stunde und 30 Minuten von Raumtemperatur auf 300°C erhitzt bei der gleichen Temperatur 1 Stunde reduziert und dann auf Raumtemperatur abgekühlt, wobei 12,5 g eines schwarzen Rutheniummetalls auf einem Titandioxid-Siliciumdioxid-Pulver als Träger erhalten wurden.

Das entstandene Rutheniummetall auf dem Titandioxid-Siliciumdioxid-Pulver als Träger (6,2 g) wurde in einem Luftstrom (100 ml/min) innerhalb 2 Stunden von Raumtemperatur auf 350°C erhitzt und dann 3 Stunden bei der gleichen Temperatur gebrannt, wobei 5,8 g eines schwarzen Pulvers erhalten wurden. Die Teilchengröße des erhaltenen Pulvers wurde durch Formen auf 12 bis 18,5 mesh einge-



stellt, wobei ein Rutheniumoxidkatalysator auf einem Titandioxid-Siliciumdioxid-Träger erhalten wurde.

Der berechnete Wert des Gehalts an Rutheniumoxid war wie folgt.

$$\text{RuO}_2/(\text{RuO}_2 + \text{TiO}_2 + \text{SiO}_2) \times 100 = 6,1 \text{ Gew.}\%$$

Der berechnete Wert des Gehalts an Ruthenium war wie folgt.

$$\text{Ru}/(\text{RuO}_2 + \text{TiO}_2 + \text{SiO}_2) \times 100 = 4,7 \text{ Gew.}\%$$

Der so erhaltene Rutheniumoxidkatalysator auf dem Titandioxid-Siliciumdioxid-Träger (2,5 g) wurde wie in Beispiel 2 beschrieben ohne Verdünnen mit dem Titanoxidträger in ein Reaktionsrohr eingebracht. Mit der gleichen Reaktionsdurchführung wie in Beispiel 2 beschrieben, außer Einleiten von Chlorwasserstoffgas (202 ml/min) und Sauerstoffgas (213 ml/min) und Einstellen der Innentemperatur auf 301°C wurde die Reaktion durchgeführt. 2,4 Stunden nach Beginn der Reaktion betrug die Bildungsaktivität an Chlor pro Einheitsgewicht des Katalysators  $1,44 \times 10^{-4}$  mol/min · g-Katalysator.

#### Beispiel 14

Ein Katalysator wurde mit folgendem Verfahren hergestellt. Im Handel erhältliches Tetraethylorthosilicat (41,7 g) wurde in Ethanol (186 ml) gelöst und Titanetraäthoxypropoxid (56,8 g) unter Rühren bei Raumtemperatur in die Lösung gegossen und die Lösung 30 Minuten bei Raumtemperatur gerührt. Dann wurde eine Lösung, die durch ausreichendes Mischen einer wässrigen Essigsäurelösung (0,01 mol/l), hergestellt durch Lösen von Essigsäure (0,14 g) in hochreinem Wasser (233 ml), mit Ethanol (93 ml) erhalten wurde, zur vorstehenden Lösung getropft. Während die Wasserlösung zugetropft wurde, bildete sich ein weißer Niederschlag. Nach vollständigem Zutropfen wurde die Lösung 30 Minuten bei Raumtemperatur gerührt. Dann wurde die Lösung unter Rühren erhitzt und auf einem Ölbad bei 102°C für 1 Stunde unter Rückfluß erhitzt. Die Temperatur der Lösung zu diesem Zeitpunkt betrug 80°C. Die Lösung wurde luftgekühlt, mit einem Glasfilter filtriert, mit hochreinem Wasser (500 ml) gewaschen und dann wieder filtriert. Nachdem dieses Verfahren zweimal wiederholt worden war, wurde die entstandene Masse 4 Stunden an Luft bei 60°C getrocknet, für 1 Stunde von Raumtemperatur auf 550°C erhitzt und dann 3 Stunden bei der gleichen Temperatur gebrannt, wobei 27,4 g eines weißen Feststoffs erhalten wurden. Der erhaltene Feststoff wurde gemahlen, wobei ein Titandioxid-Siliciumdioxid-Pulver erhalten wurde.

Das erhaltene Titandioxid-Siliciumdioxid-Pulver (7,0 g) wurde mit einer Lösung getränkt, die durch Lösen eines im Handel erhältlichen Rutheniumchloridhydrats ( $\text{RuCl}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ , Gehalt an Ru: 35,5%) (0,97 g) in Wasser (7,2 g) hergestellt wurde, gefolgt von 1 Stunde Trocknen an Luft bei 60°C, um Rutheniumchlorid auf den Träger aufzubringen. Das auf den Träger aufgebrachte wurde unter einem Strom aus Wasserstoff (50 ml/min) und Stickstoff (100 ml/min) innerhalb 1 Stunde und 30 Minuten von Raumtemperatur auf 300°C erhitzt, bei der gleichen Temperatur 1 Stunde reduziert und dann auf Raumtemperatur luftgekühlt, wobei ein gräulich braunes Rutheniummetall auf einem Titandioxid-Siliciumdioxid-Pulver als Träger erhalten wurde.

Das entstandene Rutheniummetall auf dem Titandioxid-Siliciumdioxid-Pulver als Träger wurde in einem Luftstrom (100 ml/min) innerhalb 1 Stunde von Raumtemperatur auf

300°C erhitzt und dann 3 Stunden bei der gleichen Temperatur gebrannt, wobei 7,5 g eines grauen Pulvers erhalten wurden. Die Teilchengröße des erhaltenen Pulvers wurde durch Formen auf 12 bis 18,5 mesh eingestellt, wobei ein Rutheniumoxidkatalysator auf dem Titandioxid-Siliciumdioxid-Träger erhalten wurde.

Der berechnete Wert des Gehalts an Rutheniumoxid war wie folgt.

$$\text{RuO}_2/(\text{RuO}_2 + \text{TiO}_2 + \text{SiO}_2) \times 100 = 6,1 \text{ Gew.}\%$$

Der berechnete Wert des Gehalts an Ruthenium war wie folgt.

$$\text{Ru}/(\text{RuO}_2 + \text{TiO}_2 + \text{SiO}_2) \times 100 = 4,6 \text{ Gew.}\%$$

Der so erhaltene Rutheniumoxidkatalysator auf dem Titandioxid-Siliciumdioxid-Träger (2,5 g) wurde wie in Beispiel 2 beschrieben in ein Quarzreaktionsrohr eingebracht. Mit der gleichen Reaktionsdurchführung wie in Beispiel 2 beschrieben, außer Einleiten von Chlorwasserstoffgas (180 ml/min) und Sauerstoffgas (180 ml/min) und Einstellen der Innentemperatur auf 300°C wurde die Reaktion durchgeführt. 1,8 Stunden nach Beginn der Reaktion betrug die Bildungsaktivität an Chlor pro Einheitsgewicht des Katalysators  $2,00 \times 10^{-4}$  mol/min · g-Katalysator.

#### Beispiel 15

Ein Katalysator wurde mit folgendem Verfahren hergestellt. Das mit dem gleichen Herstellungsverfahren wie in Beispiel 14 beschriebene erhaltene Rutheniummetall auf Titandioxid-Siliciumdioxid-Pulver wurde in einer Luftatmosphäre innerhalb 2 Stunden und 30 Minuten von Raumtemperatur auf 450°C erhitzt und dann 3 Stunden bei der gleichen Temperatur gebrannt, wobei 7,6 g eines grauen Pulvers erhalten wurden. Die Teilchengröße des entstandenen Pulvers wurde auf 12 bis 18,5 mesh durch Formen eingestellt, wobei ein Rutheniumoxidkatalysator auf einem Titandioxid-Siliciumdioxid-Träger erhalten wurde.

Der berechnete Wert des Gehalts an Rutheniumoxid war wie folgt.

$$\text{RuO}_2/(\text{RuO}_2 + \text{TiO}_2 + \text{SiO}_2) \times 100 = 6,1 \text{ Gew.}\%$$

Der berechnete Wert des Gehalts an Ruthenium war wie folgt.

$$\text{Ru}/(\text{RuO}_2 + \text{TiO}_2 + \text{SiO}_2) \times 100 = 4,6 \text{ Gew.}\%$$

Der so erhaltene Rutheniumoxidkatalysator auf dem Titandioxid-Siliciumdioxid-Träger (2,5 g) wurde wie in Beispiel 2 beschrieben in ein Reaktionsrohr eingebracht. Mit der gleichen Reaktionsdurchführung wie in Beispiel 2 beschrieben, außer Einleiten von Chlorwasserstoffgas (180 ml/min) und Sauerstoffgas (180 ml/min) und Einstellen der Innentemperatur auf 300°C wurde die Reaktion durchgeführt. 1,8 Stunden nach Beginn der Reaktion betrug die Bildungsaktivität an Chlor pro Einheitsgewicht des Katalysators  $1,14 \times 10^{-4}$  mol/min · g-Katalysator.

#### Beispiel 16

Ein Katalysator wurde mit folgendem Verfahren hergestellt. Ein kugelförmiger (1 bis 2 mm Durchmesser) 5 Gew.-%iger Rutheniummetallkatalysator auf einem Titanoxidträger (6,02 g, hergestellt von N.E. Chemcat Co.) wurde mit einer hergestellten wässrigen Kaliumchloridlösung (0,5 mol/l)



getränkt, bis Wasser aus der Oberfläche des Katalysators drang, und dann 10 Minuten bis 1 Stunde an Luft bei 60°C getrocknet. Das Verfahren wurde zweimal wiederholt. Die Tränkmenge der wäßrigen Kaliumchloridlösung betrug 3,04 g beim ersten Mal bzw. 2,89 g beim zweiten Mal und die Gesamtmenge betrug 5,93 g. Der berechnete Wert des Molverhältnisses von Kaliumchlorid zu Ruthenium betrug 1,0. Dann wurde der Katalysator an Luft für 4 Stunden bei 60°C getrocknet, innerhalb 1 Stunde an Luft von Raumtemperatur auf 350°C erhitzt und 3 Stunden bei der gleichen Temperatur gebrannt, wobei ein kugelförmiger Feststoff erhalten wurde. Hochreines Wasser (500 ml) wurde zum entstandenen Feststoff gegeben und nach 1 Minute Rühren bei Raumtemperatur wurde der Katalysator filtriert. Nach viermaligem Wiederholen des Verfahrens wurde der Feststoff 4 Stunden an Luft bei 60°C getrocknet, wobei 5,89 g eines kugelförmigen bläulich schwarzen Katalysators erhalten wurden. Der Feststoff wurde gemahlen, um die Teilchengröße auf 12 bis 18,5 mesh einzustellen, wobei ein Rutheniumoxidkatalysator auf einem Titanoxidträger erhalten wurde. Der berechnete Wert des Gehalts an Rutheniumoxid betrug 6,5 Gew.-%. Der berechnete Wert des Gehalts an Ruthenium betrug 4,9 Gew.-%.

Der so erhaltene Rutheniumoxidkatalysator auf dem Titanoxidträger (2,50 g) wurde wie in Beispiel 2 beschrieben in ein Quarzreaktionsrohr eingebracht. Mit der gleichen Reaktionsdurchführung wie in Beispiel 2 beschrieben, außer Einleiten von Chlorwasserstoffgas (202 ml/min) und Sauerstoffgas (213 ml/min) und Einstellen der Innentemperatur (heißer Punkt) auf 301°C wurde die Reaktion durchgeführt. 1,5 Stunden nach Beginn der Reaktion betrug die Bildungsaktivität an Chlor pro Einheitsgewicht des Katalysators  $4,19 \times 10^{-4}$  mol/min · g-Katalysator.

#### Beispiel 17

Ein Katalysator wurde mit folgendem Verfahren hergestellt. Ein kugelförmiger (1 bis 2 mm Durchmesser) 5 Gew.-%iger Rutheniummetallkatalysator auf einem Titanoxidträger (6,0 g, hergestellt von N.E. Chemcat Co.) wurde mit einer hergestellten wäßrigen Kaliumchloridlösung (4 mol/l) getränkt, bis Wasser aus der Oberfläche des Katalysators drang, und dann 10 Minuten bis 1 Stunde an Luft bei 60°C getrocknet. Das Verfahren wurde zweimal wiederholt. Die Tränkmenge der wäßrigen Kaliumchloridlösung betrug 2,95 g beim ersten Mal bzw. 3,72 g beim zweiten Mal und die Gesamtmenge betrug 6,67 g. Der berechnete Wert des Molverhältnisses von Kaliumchlorid zu Ruthenium betrug 10,0. Dann wurde der Katalysator an Luft für 4 Stunden bei 60°C getrocknet, innerhalb 1 Stunde an Luft von Raumtemperatur auf 350°C erhitzt und 3 Stunden bei der gleichen Temperatur gebrannt. Als Ergebnis war der kugelförmige Katalysator aufgebrochen und ein Pulver wurde erhalten. Hochreines Wasser (500 ml) wurde zum entstandenen Feststoff gegeben und nach 1 Minute Rühren bei Raumtemperatur wurde der Katalysator filtriert. Nach viermaligem Wiederholen des Verfahrens wurde der Feststoff 4 Stunden an Luft bei 60°C getrocknet, wobei 5,37 g eines bläulich schwarzen Pulverkatalysators erhalten wurden. Die Teilchengröße des erhaltenen Pulvers wurde durch Formen auf 12 bis 18,5 mesh eingestellt, wobei ein Rutheniumoxidkatalysator auf einem Titanoxidträger erhalten wurde. Der berechnete Wert des Gehalts an Rutheniumoxid betrug 6,5 Gew.-%. Der berechnete Wert des Gehalts an Ruthenium betrug 4,9 Gew.-%.

Der so erhaltene Rutheniumoxidkatalysator auf dem Titanoxidträger (2,46 g) wurde wie in Beispiel 2 beschrieben in ein Quarzreaktionsrohr eingebracht. Mit der gleichen Re-

aktionsdurchführung wie in Beispiel 2 beschrieben, außer Einleiten von Chlorwasserstoffgas (190 ml/min) und Sauerstoffgas (200 ml/min) und Einstellen der Innentemperatur auf 301°C wurde die Reaktion durchgeführt. 1,4 Stunden nach Beginn der Reaktion betrug die Bildungsaktivität an Chlor pro Einheitsgewicht des Katalysators  $4,14 \times 10^{-4}$  mol/min · g-Katalysator.

#### Beispiel 18

Ein Katalysator wurde mit folgendem Verfahren hergestellt. Ein kugelförmiger (1 bis 2 mm Durchmesser) 5 Gew.-%iger Rutheniummetallkatalysator auf einem Titanoxidträger (5,00 g, hergestellt von N.E. Chemcat Co.) wurde mit einer hergestellten wäßrigen Natriumchloridlösung (2 mol/l) getränkt, bis Wasser aus der Oberfläche des Katalysators drang, und dann 30 Minuten bis 1 Stunde an Luft bei 60°C getrocknet. Das Verfahren wurde zweimal wiederholt. Die Tränkmenge der wäßrigen Natriumchloridlösung betrug 2,28 g beim ersten Mal bzw. 2,12 g beim zweiten Mal und die Gesamtmenge betrug 4,40 g. Der Katalysator wurde 4 Stunden an Luft bei 60°C getrocknet. Der berechnete Wert des Molverhältnisses von Natriumchlorid zu Ruthenium (NaCl/Ru) betrug 3,3. Dann wurde der Katalysator an Luft für 4 Stunden bei 60°C getrocknet, innerhalb etwa 1 Stunde an Luft von Raumtemperatur auf 350°C erhitzt und 3 Stunden bei der gleichen Temperatur gebrannt. Es wurde ein kugelförmiger Feststoff erhalten. Hochreines Wasser (500 ml) wurde zum entstandenen Feststoff gegeben und nach 1 Minute Rühren bei Raumtemperatur wurde der Katalysator filtriert. Nach dreimaligem Wiederholen des Verfahrens wurde der Feststoff 4 Stunden an Luft bei 60°C getrocknet, wobei 4,80 g eines kugelförmigen bläulich schwarzen Katalysators erhalten wurden. Der Feststoff wurde gemahlen, um die Teilchengröße auf 12 bis 18,5 mesh einzustellen, wobei ein Rutheniumoxidkatalysator auf einem Titanoxidträger erhalten wurde. Der berechnete Wert des Gehalts an Rutheniumoxid betrug 6,5 Gew.-%. Der berechnete Wert des Gehalts an Ruthenium betrug 4,9 Gew.-%.

Der so erhaltene Rutheniumoxidkatalysator auf dem Titanoxidträger (2,51 g) wurde wie in Beispiel 2 beschrieben in ein Quarzreaktionsrohr eingebracht. Mit der gleichen Reaktionsdurchführung wie in Beispiel 2 beschrieben, außer Einleiten von Chlorwasserstoffgas (190 ml/min) und Einstellen der Innentemperatur auf 301°C wurde die Reaktion durchgeführt. 1,3 Stunden nach Beginn der Reaktion betrug die Bildungsaktivität an Chlor pro Einheitsgewicht des Katalysators  $4,28 \times 10^{-4}$  mol/min · g-Katalysator.

#### Beispiel 19

Ein Katalysator wurde mit folgendem Verfahren hergestellt. Rutheniumchlorid  $\text{RuCl}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$  (Ru-Gehalt; 35,5%) (2,11 g) wurde in Wasser (6,8 g) gelöst. Dann wurde ein kugelförmiger Katalysatorträger für Fließbettreaktion (Gehalt an Titanoxid: 60%, Gehalt an Siliciumdioxid: 40%, Teilchengröße: 10–90 µm, statistischer Durchschnittswert: 41,2 µm, hergestellt von einem Katalysatorhersteller) (15,0 g) mit der Gesamtmenge der bereits hergestellten wäßrigen Rutheniumchloridlösung getränkt und dann 30 Minuten bei 60°C getrocknet. Der so durch Tränken mit Rutheniumchlorid erhaltene Träger wurde zu einer wäßrigen Lösung, hergestellt durch Lösen von 96% Natriumhydroxid (1,12 g) in Wasser (20,6 g) gegeben und dann das Gemisch gerührt und 10 Minuten stehengelassen. Dann wurde eine wäßrige gemischte Lösung von 61%iger Salpetersäure (0,46 g) und Wasser (20,8 g) zugegeben, um den pH-Wert auf 7 einzustellen. Der entstandene schwarze Katalysator wurde durch

Filtration abgetrennt und viermal in ionisiertem Wasser (500 ml) gewaschen. Der Katalysator wurde 4 Stunden bei 60°C getrocknet, innerhalb etwa 3 Stunden und 30 Minuten auf 350°C erhitzt und dann bei der gleichen Temperatur 3 Stunden gebrannt, wobei 15,1 g eines schwarzen Katalysators erhalten wurden. Der berechnete Wert des Gehalts an Rutheniumoxid war wie folgt.

$$\text{RuO}_2/(\text{RuO}_2 + \text{TiO}_2) \times 100 = 6,2 \text{ Gew.}\%$$

Der berechnete Wert des Gehalts an Ruthenium betrug 4,7 Gew.-%.

Der so erhaltene Rutheniumoxidträgerkatalysator für Fließbett (0,2 g) wurde wie in Beispiel 2 beschrieben in ein Reaktionsrohr eingebracht, außer daß er nicht mit einem Titanoxidträger verdünnt wurde. Mit der gleichen Reaktionsdurchführung wie in Beispiel 2 beschrieben, außer daß Chlorwasserstoffgas (190 ml/min) eingeleitet wurde und die Innentemperatur auf 300°C eingestellt wurde, wurde die Reaktion durchgeführt. 1,7 Stunden nach Beginn der Reaktion betrug die Bildungsaktivität an Chlor pro Einheitsgewicht des Katalysators  $7,65 \times 10^{-4}$  mol/min · g-Katalysator.

#### Beispiel 20

Ein Katalysator wurde mit folgendem Verfahren hergestellt. Im Handel erhältlichches Rutheniumchloridhydrat ( $\text{RuCl}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ , Ru-Gehalt: 35,5%) (18,4 g) wurde in wäßriger Salzsäurelösung (2,0 mol/l, 861 ml) gelöst und das Gemisch 30 Minuten stehengelassen. Dann wurde Titanoxidpulver (Nr. 1, hergestellt von Catalyst & Chemicals Industries Co., Ltd.) (34,7 g) in einer wäßrigen Salzsäurelösung von Rutheniumchlorid suspendiert und eine wäßrige Kaliumhydroxidlösung (2,0 mol/l) unter Rühren zugegeben, um den pH-Wert auf 4,5 einzustellen, wobei das Ruthenium auf Titanoxid ausgefällt-aufgebracht wurde. Die Menge der zugegebenen wäßrigen Kaliumhydroxidlösung betrug 983 ml. Diese Suspension wurde unter Einstellen des pH-Werts auf 4,5 auf 60°C erhitzt und dann 3 Stunden gerührt.

Die Menge der zugegebenen wäßrigen Kaliumhydroxidlösung (2,0 mol/l) betrug 15 ml. Nach vollständigem Rühren wurde die Suspension luftgekühlt und ein schwärzlich grünes Pulver filtriert. Die filtrierte Substanz wurde 4 Stunden bei 60°C getrocknet. Das graue Pulver wurde innerhalb 1 Stunde von Raumtemperatur auf 170°C erhitzt und 8 Stunden bei 170°C gebrannt. Dann wurde das Pulver an Luft innerhalb 1 Stunde von Raumtemperatur auf 375°C erhitzt und 8 Stunden genauso bei 375°C gebrannt. Nach Abkühlen wurden 48,7 g eines grauen Pulvers erhalten.

Dann wurde ein  $\alpha$ -Aluminiumoxidträger mit dem vorstehenden Rutheniumoxidkatalysator mit folgendem Verfahren beschichtet.  $\alpha$ -Aluminiumoxid (3 mm Kugeln, hergestellt von Fujimi Inc.) (8 g) wurde in eine Verdampfungsschale (Durchmesser 12 cm) eingebracht. Ein Teil (3,43 g) wurde vom vorstehenden Katalysatorpulver erhalten und allmählich unter Walzen in die Verdampfungsschale gegeben. Dann wurde eine Lösung, die 5 Gew.-% eines Titanoxidsols enthält, mehrfach aufgesprüht, um den Träger zu beschichten, während der genannte Teil in die Verdampfungsschale eingebracht wurde. Die Menge der zugegebenen wäßrigen Lösung betrug 3,8 g. Die das Titanoxidsol enthaltende Lösung wurde vorher durch Verdünnen eines 38 Gew.-%igen Titanoxidsols (CSB, hergestellt von Sakai Chemical Industry Co., Ltd.) mit Wasser hergestellt. Die beschichtete Masse wurde bei 60°C getrocknet, innerhalb 2,7 Stunden von Raumtemperatur auf 350°C erhitzt und dann 3 Stunden bei der gleichen Temperatur gebrannt. Nach Abkühlen

wurde die entstandene Masse innerhalb 6 Stunden unter Verwendung eines Glasfilters mit Wasser (2,0 l) gewaschen. Unter Verwendung einer wäßrigen Silbernitratlösung wurde bestätigt, daß kein Chloridion im Waschwasser enthalten war. Dann wurde sie 8 Stunden bei 60°C in einem Trockner getrocknet, wobei 11,1 g eines Rutheniumoxidträgerkatalysators auf Titanoxid, das auf den  $\alpha$ -Aluminiumoxidträger aufgetragen war, erhalten wurden. Der Gehalt des Rutheniumoxids im beschichteten Katalysator wurde untersucht. Der Gehalt an Ruthenium mit ICP (induktiv gekuppeltes Plasma) Atomemissionsspektroskopie betrug 2,9 Gew.-%.

Der Katalysator wurde durch ausreichendes Mischen des so erhaltenen beschichteten Katalysators (2,5 g) mit einem kugelförmigen (2–4 mm Kugeln) Titanoxidträger verdünnt und dann in ein Quarzreaktionsrohr eingebracht. Mit der gleichen Reaktionsdurchführung wie in Beispiel 2 beschrieben, außer daß Chlorwasserstoffgas (189 ml/min) und Sauerstoffgas (198 ml/min) eingeleitet wurden und die Innentemperatur auf 299°C eingestellt wurde, wurde die Reaktion durchgeführt. 2,0 Stunden nach Beginn der Reaktion betrug die Bildungsaktivität an Chlor pro Einheitsgewicht des Katalysators  $3,86 \times 10^{-4}$  mol/min · g-Katalysator.

#### Beispiel 21

Ein Katalysator wurde mit folgendem Verfahren hergestellt. Im Handel erhältlichches Rutheniumchloridhydrat ( $\text{RuCl}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ , Ru-Gehalt: 35,5%) (20,5 g) wurde in wäßriger Salzsäurelösung (2,0 mol/l, 960 ml) gelöst und das Gemisch 30 Minuten stehengelassen. Dann wurde Titanoxidpulver (Nr. 1, hergestellt von Catalyst & Chemicals Industries Co., Ltd.) (22,4 g) in einer wäßrigen Salzsäurelösung von Rutheniumchlorid suspendiert und eine wäßrige Kaliumhydroxidlösung (2,0 mol/l) unter Rühren zugegeben, um den pH-Wert auf 4,5 einzustellen, wobei das Ruthenium auf Titanoxid ausgefällt-aufgebracht wurde. Die Menge der zugegebenen wäßrigen Kaliumhydroxidlösung betrug 1070 ml. Diese Suspension wurde unter Einstellen des pH-Werts auf 4,5 auf 60°C erhitzt und dann 3 Stunden gerührt. Die Menge der zugegebenen wäßrigen Kaliumhydroxidlösung (2,0 mol/l) betrug 8 ml. Nach vollständigem Rühren wurde die Suspension auf Raumtemperatur luftgekühlt und ein schwärzlich grünes Pulver filtriert. Die filtrierte Substanz wurde 4 Stunden bei 60°C getrocknet. Das graue Pulver wurde innerhalb 1 Stunde von Raumtemperatur auf 170°C erhitzt und 1 Stunde bei 170°C gebrannt. Dann wurde das Pulver an Luft innerhalb 1 Stunde von Raumtemperatur auf 375°C erhitzt und 8 Stunden genauso bei 375°C gebrannt. Nach Abkühlen wurden 48,6 g eines grauen Pulvers erhalten.

Dann wurde ein  $\alpha$ -Aluminiumoxidträger mit dem vorstehenden Rutheniumoxidkatalysator mit folgendem Verfahren beschichtet.  $\alpha$ -Aluminiumoxid (3 mm Kugeln, hergestellt von Fujimi Inc.) (8 g) wurde in eine Verdampfungsschale (Durchmesser 12 cm) eingebracht. Ein Teil (2,0 g) wurde vom vorstehenden Katalysatorpulver erhalten und allmählich unter Walzen in die Verdampfungsschale gegeben. Dann wurde eine Methanollösung, die 5 Gew.-% eines Titanoxidsols enthält, mehrfach aufgesprüht, um den Träger zu beschichten, während der genannte Teil in die Verdampfungsschale eingebracht wurde. Die Menge der zugegebenen Methanollösung betrug 6,7 g. Die das Titanoxidsol enthaltende Lösung wurde vorher durch Verdünnen eines 38 Gew.-%igen Titanoxidsols (CSB, hergestellt von Sakai Chemical Industry Co., Ltd.) mit Methanol hergestellt. Die beschichtete Masse wurde bei 60°C getrocknet, innerhalb 2,7 Stunden von Raumtemperatur auf 350°C erhitzt und dann 3 Stunden bei der gleichen Temperatur gebrannt. Nach

Abkühlen wurde die entstandene Masse innerhalb 6 Stunden unter Verwendung eines Glasfilters mit Wasser (3,0 l) gewaschen. Unter Verwendung einer wäßrigen Silbernitratlösung wurde bestätigt, daß kein Chloridion im Waschwasser enthalten war. Dann wurde sie 8 Stunden bei 60°C in einem Trockner getrocknet, wobei 10,1 g eines Rutheniumoxidträgerkatalysators auf Titanoxid, das auf den  $\alpha$ -Aluminiumoxidträger aufgetragen war, erhalten wurden.

Der Katalysator wurde durch ausreichendes Mischen des so erhaltenen beschichteten Katalysators (8,0 g) mit einem kugelförmigen (2–4 mm Kugeln) Titanoxidträger (24 g) verdünnt und dann in ein Quarzreaktionsrohr eingebracht. Mit der gleichen Reaktionsdurchführung wie in Beispiel 2 beschrieben, außer daß Chlorwasserstoffgas (700 ml/min) und Sauerstoffgas (700 ml/min) eingeleitet wurden und die Innentemperatur auf 300°C eingestellt wurde, wurde die Reaktion durchgeführt. 2,2 Stunden nach Beginn der Reaktion betrug die Bildungsaktivität an Chlor pro Einheitsgewicht des Katalysators  $4,13 \times 10^{-4}$  mol/min · g-Katalysator.

#### Beispiel 22

Ein Katalysator wurde mit folgendem Verfahren hergestellt. Im Handel erhältliches Rutheniumchloridhydrat ( $\text{RuCl}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ , Ru-Gehalt: 35,5%) (4,23 g) wurde in wäßriger Salzsäurelösung (2,0 mol/l, 195 ml) gelöst und das Gemisch 30 Minuten stehengelassen. Dann wurde Titanoxidpulver (Nr. 1, hergestellt von Catalyst & Chemicals Industries Co., Ltd.) (30,0 g) in einer wäßrigen Salzsäurelösung von Rutheniumchlorid suspendiert und eine wäßrige Kaliumhydroxidlösung (2 mol/l) unter Rühren zugegeben, um den pH-Wert auf 4,5 einzustellen, wobei das Ruthenium auf Titanoxid ausgefällt-aufgebracht wurde. Die Menge der zugegebenen wäßrigen Kaliumhydroxidlösung betrug 230 ml. Diese Suspension wurde unter Einstellen des pH-Werts auf 4,5 auf 60°C erhitzt und dann 5 Stunden gerührt. Die Menge der zugegebenen wäßrigen Kaliumhydroxidlösung (0,1 mol/l) betrug 28 ml. Nach vollständigem Rühren wurde die Suspension auf Raumtemperatur luftgekühlt und eine wäßrige Kaliumhydroxidlösung (0,1 mol/l, 88 ml) zugegeben, um den pH-Wert auf 7 einzustellen, und dann ein schwärzlich grünes Pulver filtriert. Die Menge der filtrierten Substanz (Filterrückstand) betrug 63,3 g. Ein Teil (12,6 g) wurde vom Pulver erhalten und ein 38 Gew.-%iges Titanoxidsol (CSB, hergestellt von Sakai Kagaku Co., Ltd.) (1,57 g) und Kaliumchlorid (0,6 g) zugegeben. Das Gemisch wurde ausreichend geknetet und dann extrudiert, wobei ein tonartiges Extrudat (Durchmesser 4 mm) gebildet wurde. Das Extrudat wurde 4 Stunden bei 60°C getrocknet. Das Extrudat wurde innerhalb 1 Stunde von Raumtemperatur auf 170°C erhitzt und 8 Stunden bei 170°C gebrannt. Dann wurde das Extrudat an Luft innerhalb 1 Stunde von Raumtemperatur auf 375°C erhitzt und 8 Stunden auf 375°C erhitzt. Nach Abkühlen wurde der erhaltene extrudierte Formkörper (6,83 g) mit Wasser (6,0 l) innerhalb 8 Stunden unter Verwendung eines Glasfilters gewaschen. Dann wurde der extrudierte Formkörper 8 Stunden bei 60°C in einem Trockner getrocknet, wobei 5,75 g eines gräulich grünen Rutheniumoxiddkatalysators auf einem Titanoxidträger erhalten wurden. Der berechnete Wert des Gehalts an Rutheniumoxid betrug 6,3 Gew.-%. Der berechnete Wert des Gehalts an Ruthenium betrug 4,7 Gew.-%. Ein der Reaktion zugeführter Katalysator wurde durch Einstellen der Teilchengröße des Katalysators auf 2 bis 4 mm erhalten.

Der Katalysator wurde durch ausreichendes Mischen des geformten Katalysators (2,5 g) mit einem kugelförmigen (2–4 mm Kugeln) Titanoxidträger verdünnt und dann in ein Quarzreaktionsrohr eingebracht. Mit der gleichen Reakti-

onsdurchführung wie in Beispiel 2 beschrieben, außer daß Chlorwasserstoffgas (202 ml/min) und Sauerstoffgas (213 ml/min) eingeleitet wurden und die Innentemperatur auf 300°C eingestellt wurde, wurde die Reaktion durchgeführt. 1,4 Stunden nach Beginn der Reaktion betrug die Bildungsaktivität an Chlor pro Einheitsgewicht des Katalysators  $4,27 \times 10^{-4}$  mol/min · g-Katalysator.

#### Beispiel 23

16 Gew.-%ige Salzsäure (100 g) wurde in einen eisgekühlten Kolben eingebracht und im Handel erhältliches Titanatetrachlorid (0,87 g) in einer Stickstoffatmosphäre unter Rühren zugetropft. Nach ausreichendem Rühren wurde im Handel erhältliches Rutheniumchloridhydrat ( $\text{RuCl}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ ) (28,24 g) gelöst. Die wäßrige Lösung wurde durch Erhitzen in einem Ölbad auf 120°C unter Rückfluß erhitzt. Sauerstoff (200 ml/min) wurde der wäßrigen Lösung unter Atmosphärendruck zugeführt, um die Reaktion zu starten. Die Flüssigkeitemperatur zu Beginn der Reaktion betrug 104°C. Dreißig Minuten nach Beginn der Reaktion wurde für 20 Minuten das Gas am Reaktionsauslaß unter Durchleiten durch eine wäßrige 30%ige Kaliumjodidlösung gesammelt und dann die Menge an gebildetem Chlor durch jodometrische Titration bestimmt. Die Menge an gebildetem Chlor betrug 0,04 mmol.

#### Beispiel 24

Ein kugelförmiger (1–2 mm Durchmesser) 5 Gew.-%iger Rutheniummetallkatalysator auf Titanoxidträger (10,02 g, hergestellt von N.E. Chemcat Co.) wurde gemahlen und in unter Rühren in einen Glaskolben eingebracht. 20 Gew.-%iger Salzsäure (98 g) suspendiert. Die wäßrige Lösung wurde durch Erhitzen in einem Ölbad auf 120°C unter Rückfluß gehalten. Sauerstoff (200 ml/min) wurde in die wäßrige Lösung unter Atmosphärendruck eingeleitet, um die Reaktion zu starten. Die Flüssigkeitemperatur zu Beginn der Reaktion betrug 109°C. Vom Beginn der Reaktion wurde das Gas am Reaktionsauslaß für 60 Minuten unter Durchleiten durch eine wäßrige 30%ige Kaliumjodidlösung gesammelt und dann die Menge an gebildetem Chlor durch jodometrische Titration bestimmt. Die Menge an gebildetem Chlor betrug 2,87 mmol.

#### Vergleichsbeispiel 1

Ein Katalysator wurde mit folgendem Verfahren hergestellt. Im Handel erhältliches Rutheniumchloridhydrat ( $\text{RuCl}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ ) (0,70 g) wurde in Wasser (4,0 g) gelöst. Nachdem die wäßrige Lösung ausreichend gerührt worden war, wurde Siliciumdioxid (Cariact G-10, hergestellt von Fuji Silysia Chemical Co., Ltd.) (5,0 g), erhalten durch Einstellen der Teilchengröße auf 12 bis 18,5 mesh und Trocknen an Luft für 1 Stunde bei 500°C, zum Tränken und Aufbringen des Rutheniumchlorids zugegeben. Das auf den Träger aufgebrachte wurde innerhalb 30 Minuten unter einem Stickstoffstrom (100 ml/min) von Raumtemperatur auf 100°C erhitzt, bei der gleichen Temperatur 2 Stunden getrocknet und dann auf Raumtemperatur abgekühlt, wobei ein schwarzer Feststoff erhalten wurde. Der erhaltene Feststoff wurde innerhalb 1 Stunde und 30 Minuten unter einem Luftstrom von 100 ml/min von Raumtemperatur auf 250°C erhitzt, bei der gleichen Temperatur 3 Stunden getrocknet und dann auf Raumtemperatur luftgekühlt, wobei 5,37 g eines schwarzen Rutheniumoxiddkatalysators auf einem Siliciumdioxidträger erhalten wurden.

Der berechnete Wert des Gehalts an Ruthenium war wie

folgt.

$$\text{Ru}/(\text{RuCl}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O} + \text{SiO}_2) \times 100 = 4,5 \text{ Gew.}\%$$

Der so erhaltene Rutheniumchloridkatalysator auf dem Siliciumdioxidträger (2,5 g) wurde wie in Beispiel 2 beschrieben in ein Reaktionsrohr eingebracht. Wie in Beispiel 2 beschrieben, außer daß Chlorwasserstoffgas (202 ml/min) und Sauerstoffgas (213 ml/min) eingeleitet wurden und die Innentemperatur auf 300°C eingestellt wurde, wurde die Reaktion durchgeführt. 1,7 Stunden nach Beginn der Reaktion betrug die Bildungsaktivität an Chlor pro Einheitsgewicht des Katalysators  $0,49 \times 10^{-4}$  mol/min · g-Katalysator.

#### Vergleichsbeispiel 2

Ein Katalysator wurde mit folgendem Verfahren hergestellt. Chromnitrat-Enneahydrat (60,3 g) wurde in Wasser (600 ml) gelöst und die Lösung auf 45°C erhitzt. Dann wurde 25 Gew.-%iges Ammoniakwasser (64,9 g) innerhalb 1,5 Stunden unter Rühren zugetropft, gefolgt von zusätzlichen 30 Minuten Rühren bei der gleichen Temperatur. Wasser (3,3 l) wurde zum gebildeten Niederschlag gegeben und nach Stehenlassen über Nacht, um ein Absitzen zu bewirken, wurde der Überstand durch Dekantieren entfernt. Dann wurde Wasser (2,7 l) zugegeben, gefolgt von ausreichendem Rühren für 30 Minuten. Nachdem der Niederschlag durch fünfmaliges Wiederholen des Verfahrens gewaschen worden war, wurde der Überstand durch Dekantieren entfernt. Dann wurde 20 Gew.-%iges Siliciumdioxidsol (49 g) zugegeben und nach Rühren das Gemisch bei 60°C unter Verwendung eines Rotationsverdampfers zur Trockne eingedampft. Die entstandene Masse wurde 8 Stunden bei 60°C getrocknet und dann 6 Stunden bei 120°C getrocknet, wobei ein grüner Feststoff erhalten wurde. Dann wurde der Feststoff 3 Stunden an Luft bei 600°C gebrannt und dann durch Formen granuliert, wobei ein  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ - $\text{SiO}_2$ -Katalysator mit 12 bis 18,5 mesh erhalten wurde.

Der so erhaltene  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ - $\text{SiO}_2$ -Katalysator (2,5 g) wurde wie in Beispiel 2 beschrieben in ein Quarzreaktionsrohr eingebracht, außer daß der  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ - $\text{SiO}_2$ -Katalysator nicht mit dem Titanoxidträger verdünnt wurde. Wie in Beispiel 2 beschrieben, außer daß Chlorwasserstoffgas (192 ml/min) eingeleitet wurde und die Innentemperatur auf 301°C eingestellt wurde, wurde die Reaktion durchgeführt. 3,7 Stunden nach Beginn der Reaktion betrug die Bildungsaktivität an Chlor pro Einheitsgewicht des Katalysators  $0,19 \times 10^{-4}$  mol/min · g-Katalysator.

#### Vergleichsbeispiel 3

Ein Katalysator wurde mit folgendem Verfahren hergestellt. Ein Pulver (8,0 g), hergestellt durch Mahlen von kugelförmigem Titanoxid (CS-300, hergestellt von Sakai Chemical Industry Co., Ltd.) in einem Mörser, und Rutheniumdioxidpulver (hergestellt von N.E. Chemcat Co., 0,53 g) wurden ausreichend durch Formen in einem Mörser gemischt, gefolgt von Einstellen auf 12 bis 18,5 mesh durch Mahlen, wobei ein Rutheniumoxid-Titanoxid-Mischkatalysator erhalten wurde.

Der berechnete Wert des Gehalts an Rutheniumoxid betrug 6,2 Gew.-%. Der berechnete Wert des Gehalts an Ruthenium betrug 4,7 Gew.-%.

Der so erhaltene Rutheniumoxid-Titanoxid-Mischkatalysator (2,5 g) wurde wie in Beispiel 2 beschrieben in ein Reaktionsrohr eingebracht. Wie in Beispiel 2 beschrieben, außer daß Chlorwasserstoffgas (199 ml/min) und Sauerstoffgas (194 ml/min) eingeleitet wurden und die Innentempera-

tur auf 299°C eingestellt wurde, wurde die Reaktion durchgeführt. 2,3 Stunden nach Beginn der Reaktion betrug die Bildungsaktivität an Chlor pro Einheitsgewicht des Katalysators  $0,83 \times 10^{-4}$  mol/min · g-Katalysator.

#### Vergleichsbeispiel 4

Ein Titandioxid-Siliciumdioxid-Pulver wurde wie in Beispiel 14 beschrieben erhalten.

Das erhaltene Titandioxid-Siliciumdioxid-Pulver (8,0 g) wurde mit einer Lösung getränkt, die durch Lösen eines im Handel erhältlichen Rutheniumchloridhydrats ( $\text{RuCl}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ , Gehalt an Ru: 35,5%) (1,13 g) in Wasser (8,2 g) hergestellt wurde, gefolgt von Trocknen an Luft für 1 Stunde bei 60°C, um das Rutheniumchlorid auf den Träger aufzubringen. Das auf den Träger aufgebrachte wurde unter einem gemischten Strom aus Wasserstoff (50 ml/min) und Stickstoff (100 ml/min) innerhalb etwa 1 Stunde und 30 Minuten von Raumtemperatur auf 300°C erhitzt und 1 Stunde bei der gleichen Temperatur reduziert und dann auf Raumtemperatur abgekühlt, wobei ein gräulich braunes Rutheniummetall auf einem Titandioxid-Siliciumdioxid-Träger (8,4 g) erhalten wurde.

Das erhaltene Rutheniummetall auf dem Titandioxid-Siliciumdioxid-Träger (8,4 g) wurde in einem Luftstrom (100 ml/min) innerhalb 3 Stunden und 20 Minuten von Raumtemperatur auf 600°C erhitzt und dann 3 Stunden bei der gleichen Temperatur gebrannt, wobei ein graues Pulver (8,5 g) erhalten wurde. Ein Rutheniumoxiddkatalysator auf einem Titandioxid-Siliciumdioxid-Träger wurde durch Einstellen der Teilchengröße des erhaltenen Pulvers auf 12 bis 18,5 mesh durch Formen erhalten.

Der berechnete Wert des Gehalts an Rutheniumoxid war wie folgt.

$$\text{RuO}_2/(\text{RuO}_2 + \text{TiO}_2 + \text{SiO}_2) \times 100 = 6,2 \text{ Gew.}\%$$

Der berechnete Wert des Gehalts an Ruthenium war wie folgt.

$$\text{Ru}/(\text{RuO}_2 + \text{TiO}_2 + \text{SiO}_2) \times 100 = 4,7 \text{ Gew.}\%$$

Der so erhaltene Rutheniumoxiddkatalysator auf dem Titandioxid-Siliciumdioxid-Träger (2,5 g) wurde wie in Beispiel 2 beschrieben in ein Reaktionsrohr eingebracht. Wie in Beispiel 2 beschrieben, außer daß Chlorwasserstoffgas (180 ml/min) und Sauerstoffgas (180 ml/min) eingeleitet wurden und nicht mit dem Titanoxidträger verdünnt wurde, wurde die Reaktion durchgeführt. 1,8 Stunden nach Beginn der Reaktion betrug die Bildungsaktivität an Chlor pro Einheitsgewicht des Katalysators  $0,46 \times 10^{-4}$  mol/min · g-Katalysator.

#### Patentansprüche

1. Verfahren zur Herstellung von Chlor, umfassend die Oxidation von Chlorwasserstoff mit Sauerstoff unter Verwendung eines Rutheniumoxidträgerkatalysators oder Trägerkatalysators des Rutheniummischoxidtyps, wobei der Gehalt an Rutheniumoxid 0,1 bis 20 Gew.-% beträgt und der mittlere Teilchendurchmesser von Rutheniumoxid 1,0 bis 10,0 nm beträgt.
2. Verfahren nach Anspruch 1, wobei der Gehalt an Rutheniumoxid 1 bis 15 Gew.-% beträgt.
3. Verfahren nach Anspruch 1, wobei der mittlere Teilchendurchmesser des Rutheniumoxids 1,0 bis 6,0 nm beträgt.
4. Verfahren nach Anspruch 1, wobei der Ruthenium-

oxidträgerkatalysator ein auf einen Träger, ausgewählt aus Titanoxid, Aluminiumoxid, Zirkoniumoxid, Siliciumdioxid, Titanmischoxid, Zirkoniummischoxid, Aluminiummischoxid und Siliciummischoxid, aufgebracht Katalysator ist.

5. Verfahren zur Herstellung von Chlor, umfassend die Oxidation von Chlorwasserstoff mit Sauerstoff unter Verwendung eines Rutheniumoxidträgerkatalysators, wobei der Gehalt an Rutheniumoxid 0,5 bis 20 Gew.-% beträgt.

6. Verfahren nach Anspruch 5, wobei der Gehalt an Rutheniumoxid 1 bis 15 Gew.-% beträgt.

7. Verfahren nach Anspruch 5, wobei der Rutheniumoxidträgerkatalysator ein ausgefällter-aufgebrachter Rutheniumoxiddkatalysator ist.

8. Verfahren nach Anspruch 5, wobei der Rutheniumoxidträgerkatalysator ein auf einen Träger, ausgewählt aus Titanoxid, Aluminiumoxid, Zirkoniumoxid, Siliciumdioxid, Titanmischoxid, Zirkoniummischoxid, Aluminiummischoxid und Siliciummischoxid, aufgebracht Katalysator ist.

9. Verfahren zur Herstellung von Chlor, umfassend die Oxidation von Chlorwasserstoff mit Sauerstoff unter Verwendung eines Rutheniumoxidträgerkatalysators, der durch Oxidation eines Rutheniummetallträgerkatalysators in einem Sauerstoff enthaltenden Gas bei nicht mehr als 500°C erhalten wird.

10. Verfahren nach Anspruch 9, wobei die Oxidationsbehandlung bei 280°C bis 450°C durchgeführt wird.

11. Verfahren nach Anspruch 9, wobei der Gehalt an Rutheniumoxid 1 bis 15 Gew.-% beträgt.

12. Verfahren nach Anspruch 9, wobei der Rutheniumoxidträgerkatalysator ein auf einen Träger, ausgewählt aus Titanoxid, Aluminiumoxid, Zirkoniumoxid, Siliciumdioxid, Titanmischoxid, Zirkoniummischoxid, Aluminiummischoxid und Siliciummischoxid, aufgebracht Katalysator ist.

13. Verfahren zur Herstellung von Chlor, umfassend die Oxidation von Chlorwasserstoff mit Sauerstoff unter Verwendung eines Rutheniumoxidträgerkatalysators, erhalten durch Brennen eines Rutheniummetallträgerkatalysators in einem Sauerstoff enthaltenden Gas in Gegenwart eines Alkalimetallsalzes.

14. Verfahren nach Anspruch 13, wobei das Alkalimetallsalz aus Kaliumchlorid, Natriumchlorid und Cäsiumnitrat ausgewählt ist.

15. Verfahren nach Anspruch 13, wobei das Alkalimetallsalz Kaliumchlorid ist.

16. Verfahren nach Anspruch 13, wobei das Brennen bei einer Temperatur von 100°C bis 600°C durchgeführt wird.

17. Verfahren nach Anspruch 13, wobei der Gehalt an Rutheniumoxid 0,5 bis 15 Gew.-% beträgt.

18. Verfahren nach Anspruch 13, wobei der Rutheniumoxidträgerkatalysator ein auf einen Träger, ausgewählt aus Titanoxid, Aluminiumoxid, Zirkoniumoxid, Siliciumdioxid, Titanmischoxid, Zirkoniummischoxid, Aluminiummischoxid und Siliciummischoxid, aufgebracht Katalysator ist.

19. Verfahren zur Herstellung von Chlor, umfassend die Oxidation von Chlorwasserstoff mit Sauerstoff unter Verwendung eines Rutheniumoxidträgerkatalysators, erhalten durch Aufbringen auf einen kugelförmigen Träger mit einer Teilchengröße von 10 bis 500 µm.

20. Verfahren zur Herstellung von Chlor, umfassend die Oxidation von Chlorwasserstoff mit Sauerstoff unter Verwendung eines Katalysators, erhalten durch Beschichten eines inerten Trägers mit einem Ruthenium-

oxiddkatalysator, oder eines Katalysators, erhalten durch Extrudieren eines Rutheniumoxiddkatalysators. 21. Verfahren zur Herstellung von Chlor, umfassend die Oxidation von Chlorwasserstoff mit Sauerstoff unter Verwendung eines Rutheniumkatalysators in einer wäßrigen Phase.